

Rec'd

MAR 2003

10/529750

PCT/JP03/12399

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

29.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 9月30日

出願番号
Application Number: 特願2002-287071
[ST. 10/C]: [JP2002-287071]

出願人
Applicant(s): 日立化成工業株式会社

REC'D 13 NOV 2003

WIPO

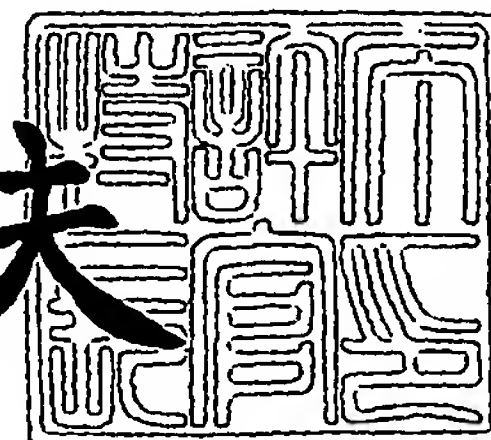
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 KP-10442
【提出日】 平成14年 9月30日
【あて先】 特許庁長官殿
【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 総合研究所内

【氏名】 水野 康之

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 総合研究所内

【氏名】 藤本 大輔

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 総合研究所内

【氏名】 清水 浩

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 総合研究所内

【氏名】 末吉 隆之

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 総合研究所内

【氏名】 小林 和仁

【特許出願人】

【識別番号】 000004455

【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078662

【弁理士】

【氏名又は名称】 津国 肇

【電話番号】 03(3502)7212

【選任した代理人】

【識別番号】 100075225

【弁理士】

【氏名又は名称】 篠田 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100113653

【弁理士】

【氏名又は名称】 東田 幸四郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 023836

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102360

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 印刷配線板用樹脂組成物並びにこれを用いたワニス、プリプレグ及び金属張積層板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 分子中にシアナト基を 2 つ以上有するシアネートエステル化合物及び／又はこれらのプレポリマ、

(B) 一価フェノール化合物、

(C) ポリフェニレンエーテル樹脂、並びに

(D) 分子中にビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂を少なくとも 1 種含有するエポキシ樹脂

を用いて得られることを特徴とする印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 2】 (A) ～ (D) 成分を含む、請求項 1 記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 3】 (A) 成分 100 重量部に対して、(B) 成分が、2 ～ 60 重量部であり、(C) 成分が、5 ～ 300 重量部であり、かつ (D) 成分が、10 ～ 250 重量部である、請求項 2 項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 4】 (A) 成分と (B) 成分とを反応させて得られるフェノール変性シアネートエステルオリゴマー、

(C) 成分、及び (D) 成分を含む、請求項 1 記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 5】 フェノール変性シアネートエステルオリゴマーを、(C) 成分の存在下で、(A) 成分と (B) 成分とを反応させて得る、請求項 4 項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 6】 フェノール変性シアネートエステルオリゴマーが、(A) 成分 100 重量部と、(B) 成分 2 ～ 60 重量部を反応させて得られるフェノール変性シアネートエステルオリゴマーである、請求項 4 又は 5 記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 7】 フェノール変性シアネートエステルオリゴマーが、(A) 成分 100 重量部と、(B) 成分を 0.4 重量部以上、かつ 60 重量部未満とを反応させて得られるフェノール変性シアネートエステルオリゴマーであり、追加で

(B) 成分を、該フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いられる (B) 成分との合計が 2 ～ 60 重量部となる量で含む、請求項 4 又は 5 記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 8】 (A) 成分 100 重量部に対して、(C) 成分が 5 ～ 300 重量部であり、かつ (D) 成分が 10 ～ 250 重量部である、請求項 4 ～ 7 のいずれか 1 項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 9】 (A) 成分と、(B) 成分及び (D) 成分とを反応させて得られるエポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマー、並びに (C) 成分を含む、請求項 1 記載の印刷配線板用樹脂組成物。

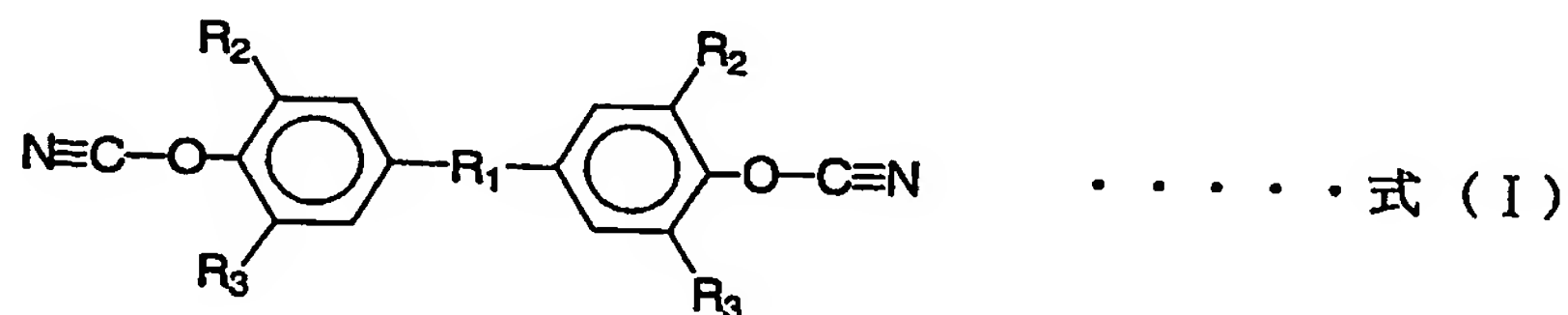
【請求項 10】 エポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーを、(C) 成分の存在下で、(A) 成分と、(B) 成分及び (D) 成分とを反応させて得る、請求項 9 記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 11】 エポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーが、(A) 成分 100 重量部と、(B) 成分 0.4 重量部以上、かつ 60 重量部未満、及び (D) 成分 10 ～ 250 重量部を反応させて得られるエポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーであり、追加で (B) 成分を、該エポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いられる (B) 成分との合計が 2 ～ 60 重量部となる量で含む、請求項 9 又は 10 記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 12】 (A) 成分 100 重量部に対して、(C) 成分が 5 ～ 300 重量部である、請求項 9 ～ 11 のいずれか 1 項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

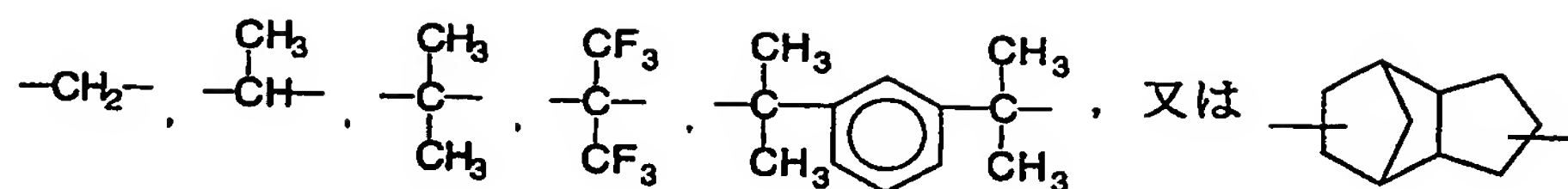
【請求項 13】 (A) 成分が、式 (I) :

【化 1】



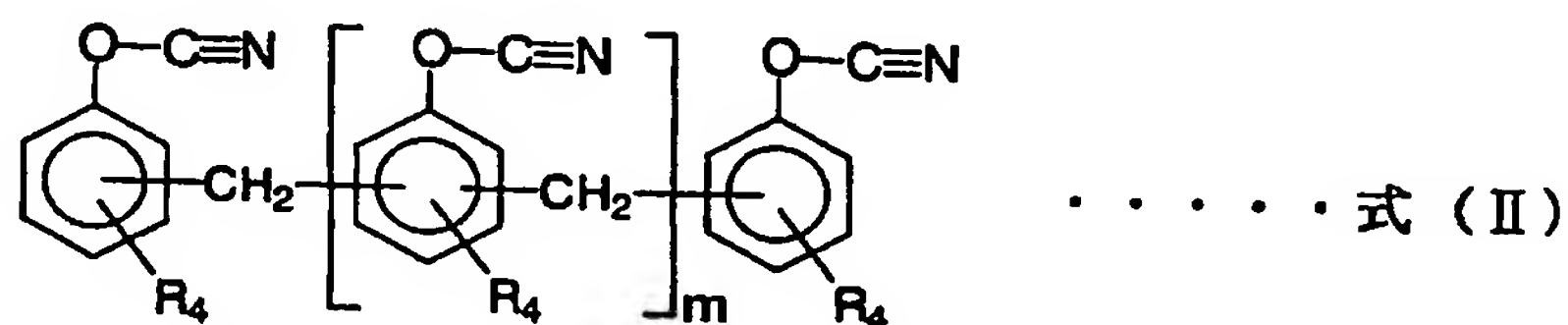
(式中、 R_1 は、

【化2】



を示し、 R_2 及び R_3 は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、それぞれ同じであっても、異なってもよい)で示されるシアネートエステル化合物、及び式(II)：

【化3】

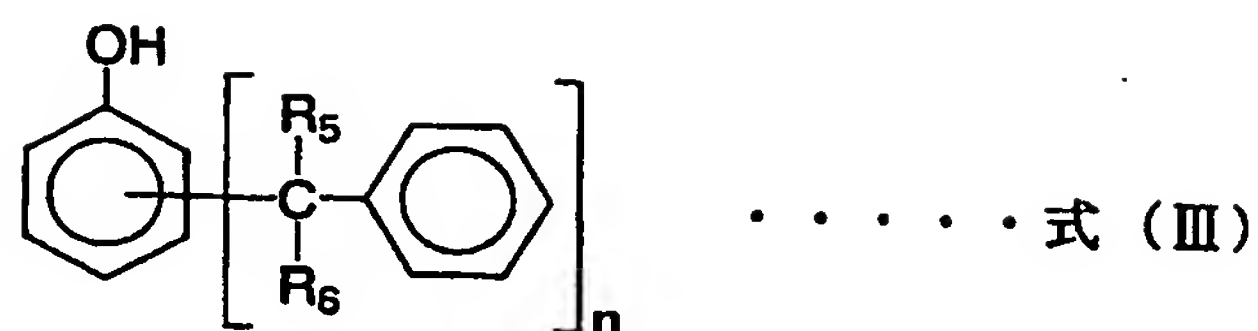


(式中、 R_4 は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 m は、1～7の整数を示す)で示されるシアネートエステル化合物、並びにこれらのプレポリマからなる群より選択される1種以上である、請求項1～12のいずれか1項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項14】 (A)成分が、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、ビス(4-シアナトフェニル)エタン、ビス(3,5-ジメチル-4-シアナトフェニル)メタン、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、 α, α' -ビス(4-シアナトフェニル)- m -ジイソプロピルベンゼン、ジシクロペンタジエン骨格含有シアネートエステル化合物、フェノールノボラック型シアネートエステル化合物、及びクレゾールノボラック型シアネートエステル化合物、並びにこれらのプレポリマからなる群より選択される1種以上である、請求項13記載の印刷配線板用樹脂組成物。

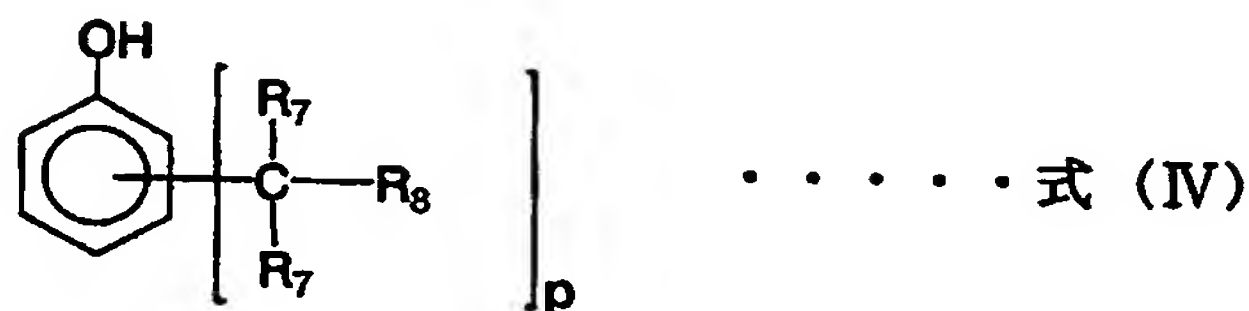
【請求項15】 (B)成分が、式(III)：

【化4】



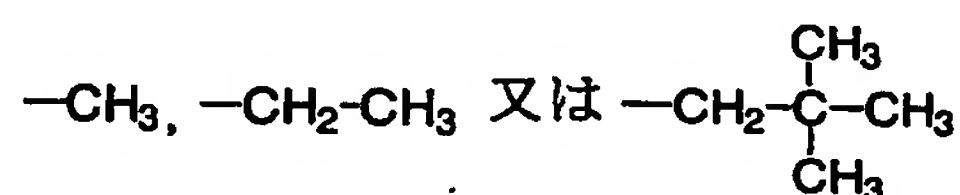
(式中、 R_5 、 R_6 は、水素原子又はメチル基を示し、それぞれ同じであっても、異なってもよく、 n は、1～3の整数を示す) で示される一価フェノール化合物、及び式 (IV) :

【化5】



(式中、 R_7 は水素原子又はメチル基を示し、 R_8 は基:

【化6】



を示し、 p は、1～2の整数を表す) で示される一価フェノール化合物からなる群より選択される1種以上である、請求項1～14のいずれか1項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

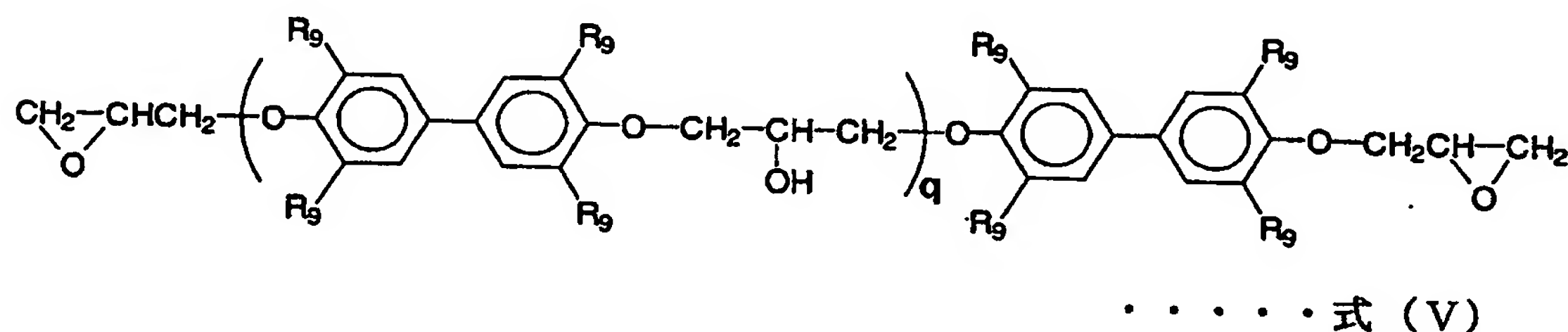
【請求項16】 (B)成分が、 p - (α -クミル) フェノール、モノ-、ジ-又はトリ- (α -メチルベンジル) フェノール、 p -tert-ブチルフェノール、2, 4-又は2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、 p -tert-アミルフェノール及び p -tert-オクチルフェノールからなる群より選択される1種以上である、請求項15記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 17】 (C) 成分が、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテルとポリスチレン又はスチレン-ブタジエンコポリマーとのアロイ化ポリマーであって、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテルを 50 重量%以上含有する、請求項 1～16 のいずれか 1 項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 18】 (D) 成分が、分子中にビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂の少なくとも 1 種と、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂及び臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂からなる群より選択される 1 種以上との混合エポキシ樹脂である、請求項 1～17 のいずれか 1 項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

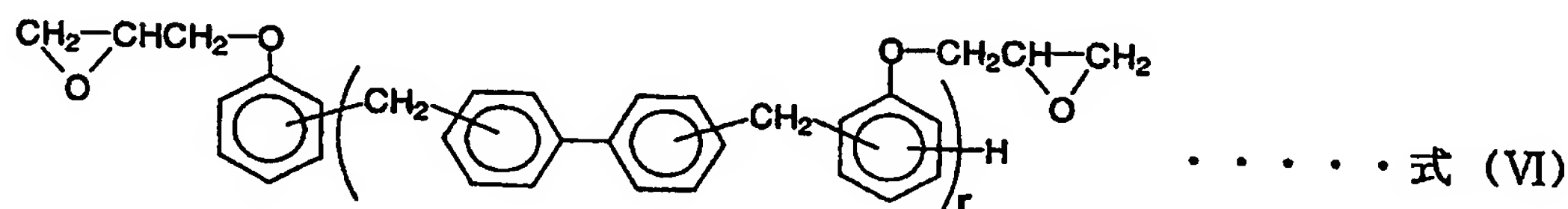
【請求項 19】 分子中にビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂が、式 (V) :

【化 7】



(式中、R₉は、水素原子又はメチル基を示し、q は、0～6 の整数を示す) で示されるエポキシ樹脂、及び式 (VI) :

【化 8】



(式中、r は、1～5 の整数を示す) で示されるエポキシ樹脂からなる群より選

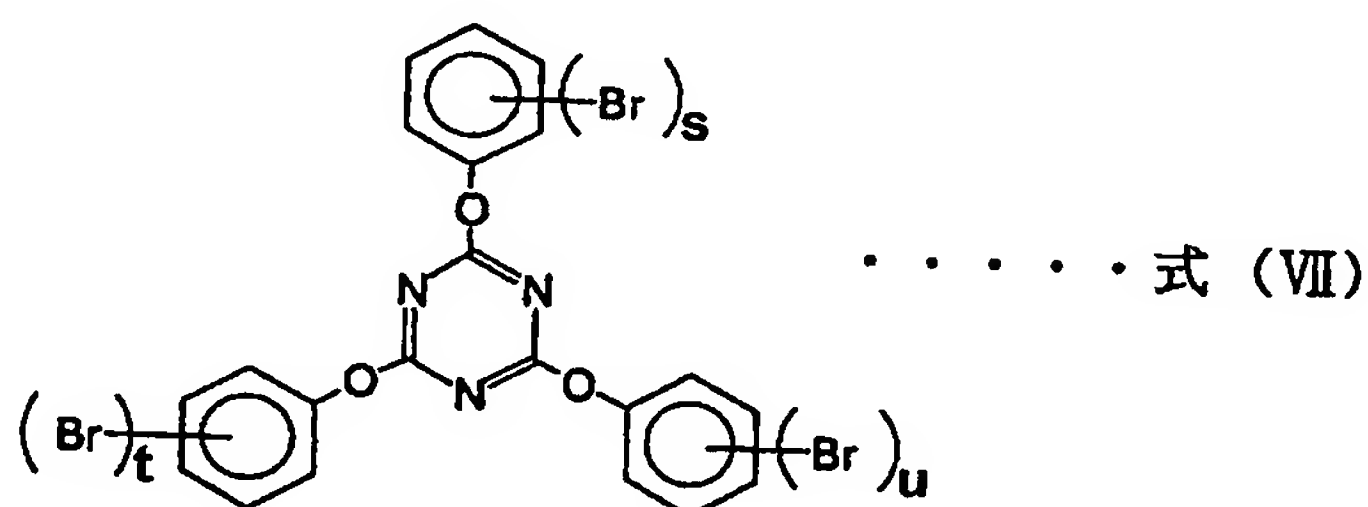
択される 1 種以上である、請求項 1 ～ 18 のいずれか 1 項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 20】 さらに (E) 難燃剤を含む、請求項 1 ～ 19 のいずれか 1 項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 21】 (E) 成分が、(A) ～ (D) 成分の合計 100 重量部に対して、5 ～ 100 重量部である、請求項 20 項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 22】 (E) 成分が、1, 2-ジブロモ-4-(1, 2-ジブロモエチル) シクロヘキサン、テトラブロモシクロオクタン、ヘキサブロモシクロドデカン、ビス(トリブロモフェノキシ)エタン、式 (VII) :

【化 9】



(式中、s、t、u は 1 ～ 5 の整数を表し、それぞれ同じ値であっても異なってもよい) で示される臭素化トリフェニルシアヌレート、臭素化ポリフェニレンエーテル及び臭素化ポリスチレンからなる群より選択される 1 種以上である、請求項 20 又は 21 のいずれか 1 項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 23】 さらに (F) 酸化防止剤を含む、請求項 1 ～ 22 のいずれか 1 項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 24】 (F) 成分が、(A) ～ (D) 成分の合計 100 重量部に対して、0.1 ～ 20 重量部である、請求項 23 項記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 25】 (F) 成分が、フェノール系酸化防止剤及び硫黄系酸化防止剤からなる群より選択される 1 種以上である、請求項 23 又は 24 記載の印刷配線板用樹脂組成物。

【請求項 26】 請求項 1～25 のいずれか 1 項記載の印刷配線板用樹脂組成物を、溶媒に溶解又は分散させて得られる印刷配線板用樹脂ワニス。

【請求項 27】 請求項 1～25 のいずれか 1 項記載の印刷配線板用樹脂組成物又は請求項 26 記載の印刷配線板用樹脂ワニスを基材に含浸後、80～200℃で乾燥させて得られる印刷配線板用プリプレグ。

【請求項 28】 請求項 27 記載の印刷配線板用プリプレグを 1 枚以上重ね、少なくともその片面に金属箔を積層し、加熱加圧して得られる金属張積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【本発明の属する技術分野】

本発明は、印刷配線板用樹脂組成物、並びにこれを用いたワニス、プリプレグ及び金属張積層板に関する。より詳しくは、動作周波数が 1GHz を超えるような電子機器に使用される印刷配線板用樹脂組成物、並びにこれを用いたワニス、プリプレグ及び金属張積層板に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯電話に代表される移動体通信機器やサーバー、ルーター等のネットワーク関連電子機器には、大容量の情報を、低損失かつ高速で伝送・処理することが要求されているため、印刷配線板上で扱われる電気信号の高周波数化が進んでいる。しかし、高周波になるほど、電気信号は減衰しやすいため、これらの分野で使用される印刷配線板には、低伝送損失を有する材料を用いる必要がある。すなわち、1GHz 以上の高周波数帯において、比誘電率及び誘電正接の低さに代表される、優れた誘電特性を有する材料を用いる必要がある。

【0003】

これらを背景に、印刷配線板用樹脂組成物として、誘電特性が優れるシアネートエステルとポリフェニレンエーテルとを混練した樹脂組成物が提案されている（例えば特許文献 1 参照）。しかし、これらの樹脂組成物では、シアネートエステルの配合量が多いと、誘電正接が比誘電率の値の割に高くなる傾向がある。一方、誘電正接を低下させるために、ポリフェニレンエーテルの配合量を増加させ

ると、樹脂組成物の熔融粘度が高くなって流動性が不足するため、成形性が悪化するという問題点があった。

【0004】

また、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びクレゾールノボラック型エポキシ樹脂といったエポキシ樹脂を、シアネートエステル樹脂とポリフェニレンエーテルに配合した樹脂組成物が提案されている（例えば特許文献2参照）。しかし、これらの樹脂組成物においては、シアネートエステル樹脂及びポリフェニレンエーテル以外の成分の影響によって高周波数帯での誘電特性は依然として要求のレベルを満たしていないという問題点があった。特に、無線基地局装置用途や高速サーバー、ルーター等に使用される多層印刷配線板では、装置起動中の印刷配線板の温度が85～90℃と高温になることがあるため、温度が変化することによって比誘電率が変化したり、誘電正接が高くなると、インピーダンスのミスマッチングや伝送損失の増加に伴う伝送エラーを引き起こすという重大な問題が生じかねない。したがって、温度依存性を含めた誘電特性に優れた印刷配線板用樹脂組成物に対する必要性が高まっている。

【0005】

また、本発明者により、シアネートエステル樹脂を特定の一価フェノール化合物で変性し、フェノール変性シアネートエステル樹脂組成物とすることにより、シアネートエステル樹脂が有する誘電特性の一層の改善を図るとともに、これにポリフェニレンエーテル樹脂を配合した、耐熱性、成形性及び加工性に優れ、かつ高周波数帯での誘電特性が良好な樹脂組成物が提案されている（例えば特許文献3及び4参照）。しかしこれらの樹脂組成物においては、温度依存性を含めた良好な誘電特性を有しつつ、長時間のプレッシャークッカー試験等の厳しい条件下での耐湿性を更に向上させることが求められていた。

【0006】

【特許文献1】

特公昭61-18937号公報

【特許文献2】

特公平 4 - 5 7 6 9 6 号公報

【特許文献 3】

特開平 1 1 - 2 1 4 5 2 号公報

【特許文献 4】

特開平 1 1 - 2 1 4 5 3 号公報

【0 0 0 7】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 8】

本発明は、かかる状況に鑑みなされたもので、従来のエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂材料と同様の成形性と加工性を具備し、かつ優れた耐湿性と耐熱性を有し、併せて特に高周波数帯での優れた誘電特性及び誘電特性の温度変化に対する優れた安定性を発現する印刷配線板用樹脂組成物、並びにこれを用いたワニス、プリプレグ及び金属張積層板を提供することを目的とする。

【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究を行った結果、シアネートエステル樹脂、一価フェノール化合物及びポリフェニレンエーテル樹脂を含む樹脂組成物に、エポキシ樹脂を配合するにあたり、エポキシ樹脂の少なくとも 1 種を分子中にビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂（以下、ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂という）とした場合に、優れた耐湿性を確保でき、併せて高周波数帯での優れた誘電特性及び誘電特性の温度変化に対するドリフト性が小さく、優れた安定性を発現する印刷配線板用樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。また、本発明の印刷配線板用樹脂組成物は、シアネートエステル樹脂等を単独で用いた場合や、シアネートエステル樹脂等に従来のエポキシ樹脂を併用した場合と比較して、吸湿時の耐熱性に優れ、またガラス状領域における強度と伸びや、高温領域における伸びが高いため、ドリル加工時やリフロー時等での耐クラック性や厳しい耐熱性が要求される 10 層以上の多層印刷配線板に使用される積層板及びプリプレグ用途に好ましいものである。

【0 0 1 0】

従来のエポキシ樹脂を配合したシアネートエステル樹脂組成物では、トリアジン環以外にも、トリアジン環よりも極性の高いイソシアヌル環、オキサゾリジノン環等が生成するために、誘電特性（特に誘電正接）が悪化すると考えられる。一方、本発明のビフェニル骨格含有エポキシ樹脂を含む樹脂組成物は、ビフェニル基が疎水性及び低極性を示すため、従来よりもエポキシ樹脂が併用されることによる誘電特性への悪影響が軽減されるものと考えられる。また、硬化物中に剛直な構造のビフェニル骨格が導入されるため、特に高温領域における分子鎖の運動性が低くなることによって、誘電特性の温度依存性も小さくなると考えられる。加えて、ビフェニル骨格導入系は従来のエポキシ樹脂を併用下系と比べて、ガラス状領域での高い強度と伸び、高温領域での高い伸びを発現するため、耐クラック性に優れかつ非常に耐熱性の高い樹脂硬化物が得られるようになった。

【0011】

すなわち、本発明は、（A）分子中にシアナト基を2つ以上有するシアネートエステル化合物及び／又はこれらのプレポリマ、（B）一価フェノール化合物、（C）ポリフェニレンエーテル樹脂、並びに（D）分子中にビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂を少なくとも1種含有するエポキシ樹脂を用いて得られることを特徴とする印刷配線板用樹脂組成物、並びにこれを用いたワニス、プリプレグ及び金属張積層板に関する。

【0012】

また、本発明は、（A）～（D）成分を含む、印刷配線板用樹脂組成物、並びにこれを用いたワニス、プリプレグ及び金属張積層板に関する。

【0013】

更に、本発明は、（A）成分と（B）成分とを反応させて得られるフェノール変性シアネートエステルオリゴマー、（C）成分、及び（D）成分を含む、印刷配線板用樹脂組成物、並びにこれを用いたワニス、プリプレグ及び金属張積層板に関する。

【0014】

また、本発明は、（A）成分と、（B）成分及び（D）成分とを反応させて得られるエポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマー、並びに（C）

成分を含む、印刷配線板用樹脂組成物、並びにこれを用いたワニス、プリプレグ及び金属張積層板に関する。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0016】

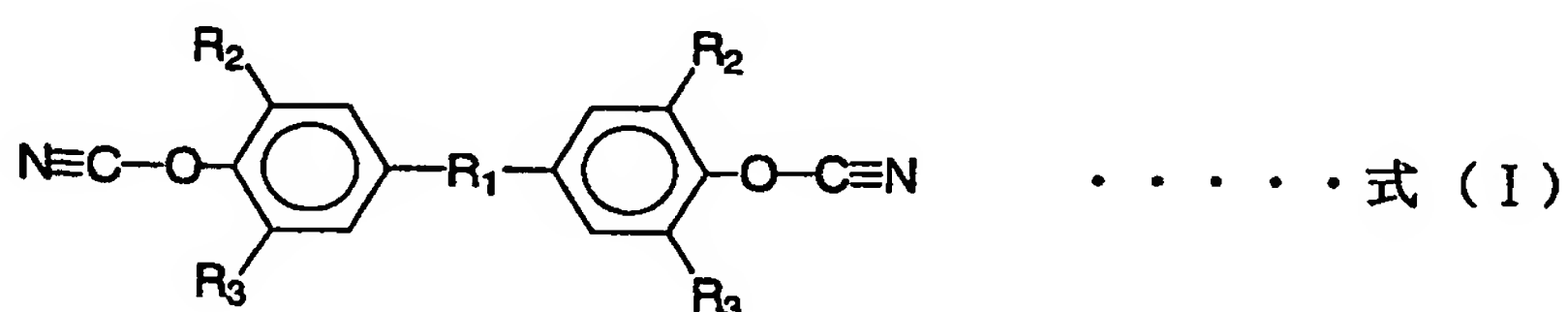
本発明は、(A) 分子中にシアナト基を2つ以上有するシアネートエステル化合物及び／又はこれらのプレポリマ、(B) 一価フェノール化合物、(C) ポリフェニレンエーテル樹脂、並びに (D) 分子中にビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂を少なくとも1種含有するエポキシ樹脂を用いて得られることを特徴とする印刷配線板用樹脂組成物である。本発明の印刷配線板用樹脂組成物の第一の様子は、(A) ～ (D) 成分を含む印刷配線板用樹脂組成物である。

【0017】

(A) 分子中にシアナト基を2つ以上有するシアネートエステル化合物は、特に限定されない。分子中にシアナト基が2つ以上存在すれば、架橋して硬化することが可能だからである。例えば、式 (I) :

【0018】

【化10】

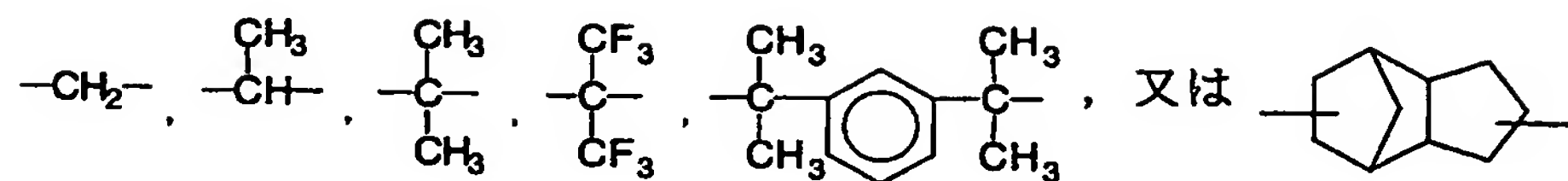


【0019】

(式中、 R_1 は、

【0020】

【化 1 1】

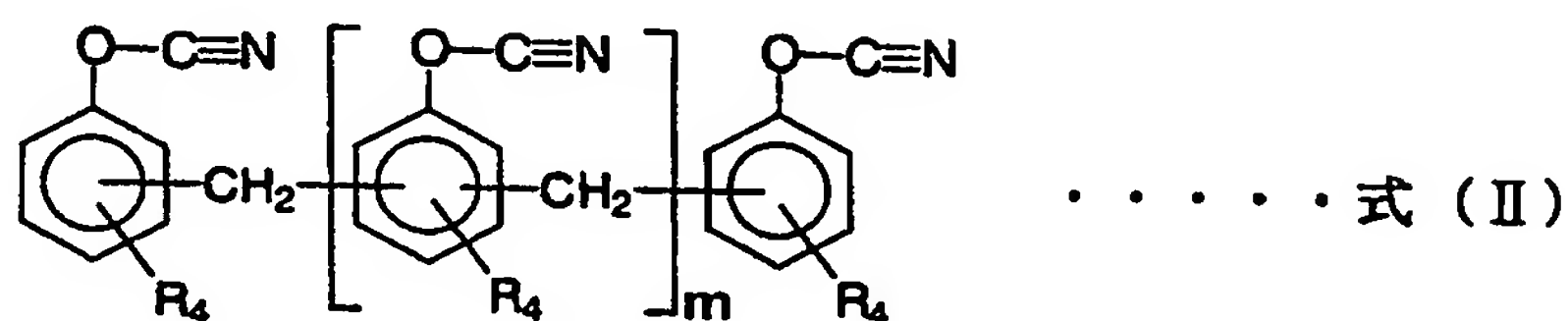


【0021】

を示し、 R_2 及び R_3 は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、それぞれ同じであっても、異なってもよい)で示されるシアネートエステル化合物、及び式(II)：

【0022】

【化 1 2】



【0023】

(式中、 R_4 は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 m は、1～7の整数を示す)で示されるシアネートエステル化合物が挙げられる。

【0024】

(A) 成分の分子中にシアナト基を2つ以上有するシアネートエステル化合物のプレポリマは、特に限定されない。ここで、プレポリマとは、シアネートエステル化合物同士が、環化反応によりトリアジン環を形成したシアネートエステルオリゴマーをいい、主にシアネートエステル化合物の3、5、7、9及び11量体が挙げられる。プレポリマにおいて、シアナト基の転化率は特に限定されないが、通常は20～70%の範囲内で転化されたプレポリマを用いることが好ましく、より好ましくは30～65%である。例えば、式(I)又は式(II)で示されるシアネートエステル化合物のプレポリマが挙げられる。

【0025】

(A) 成分は、誘電特性の点からは、式 (I) で示される化合物及びそのプレポリマが好ましく、耐熱性の点からは、 T_g が高い式 (II) で示される化合物が好ましい。これらは所望の特性に併せて選択することができ、また、併用する場合には、配合割合を任意に調整することができる。

【0026】

式 (I) で示されるシアネートエステル化合物及びそれらのプレポリマとしては、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、ビス(4-シアナトフェニル)エタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、 α , α' -ビス(4-シアナトフェニル)- m -ジイソプロピルベンゼン、フェノール付加ジシクロペンタジエン重合体のシアネートエステル化合物及びこれらのプレポリマが挙げられ、式 (II) で示されるシアネートエステル化合物及びそれらのプレポリマとしては、フェノールノボラック型シアネートエステル化合物及びクレゾールノボラック型シアネートエステル化合物及びこれらのプレポリマ等が挙げられる。これらは単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0027】

(B) 一価フェノール化合物は、特に限定されない。(B) 成分を配合することにより、硬化の際に効率的にトリアジン環を形成させ、かつ硬化物内に未反応として残存するシアナト基をイミドカーボネート化してその極性を減じることで、硬化物の比誘電率や誘電正接を低下させるものである。通常シアネートエステル単独系の硬化反応では、トリアジン環が常に3個のシアナト基を有しているため、反応が進行するに従い、トリアジン環は必ず架橋点となるが、本発明の樹脂組成物の硬化においては、(B) 成分の1又は2分子がトリアジン環の構成成分として取り込まれるため、トリアジン環から延びているシアナト基が1個又は2個となり、トリアジン環は必ずしも架橋点にはならない。すなわち、シアネートエステル単独系の硬化物と比べて、架橋点間分子量が大きく、架橋密度が小さいという特徴がある硬化物となる。この硬化反応によれば、架橋点間分子量が大きいことにより分子鎖の運動性が向上し、シアナト基の反応性が高くなるととも

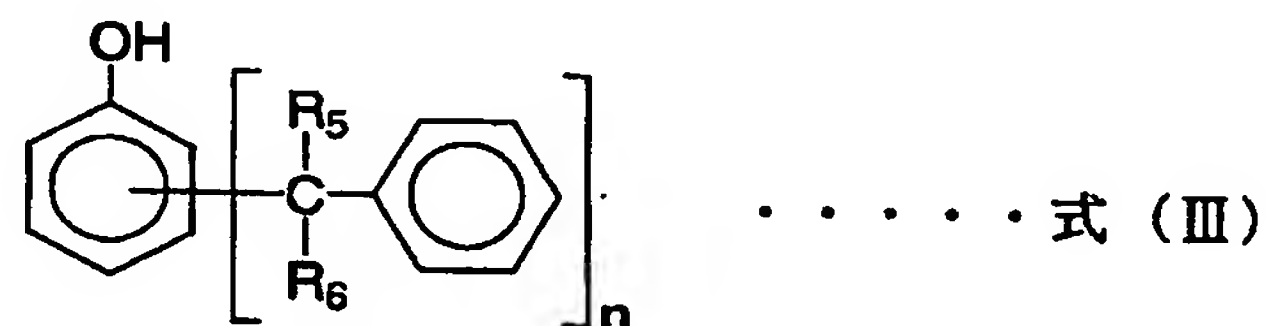
に、反応が進行しても粘度の上昇が少なくなる。よって、反応系が流動性を失うまでの時間が長くなるため効率的にトリアジン環を形成できる。その結果、硬化物内に残存するシアナト基が減少し、誘電特性が良好となる。(B)成分は、この目的に適したものであれば、特に限定されず、単官能で比較的低分子量でありかつシアネートエステル樹脂との相溶性がよい一価のフェノール化合物が適していると考えられる。

【0028】

(B)成分としては、例えば、式(III)：

【0029】

【化13】

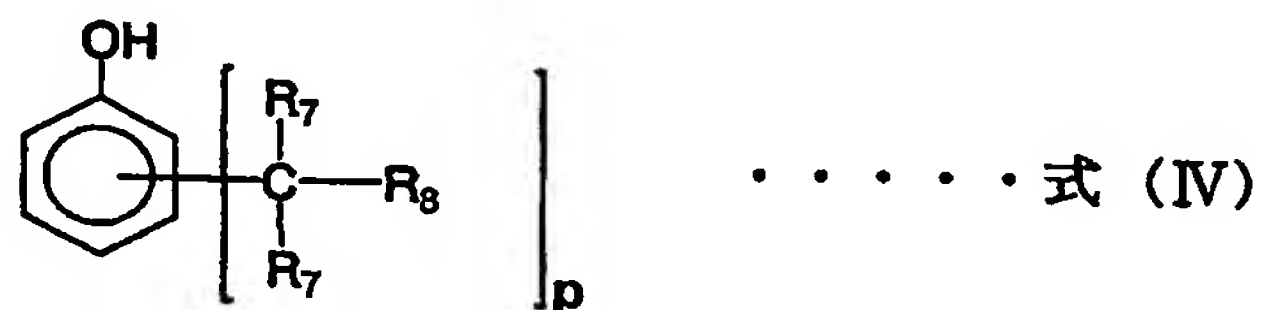


【0030】

(式中、 R_5 、 R_6 は、水素原子又はメチル基を示し、それぞれ同じであっても、異なってもよく、 n は、1～3の整数を示す)で示される一価フェノール化合物、及び式(IV)：

【0031】

【化14】

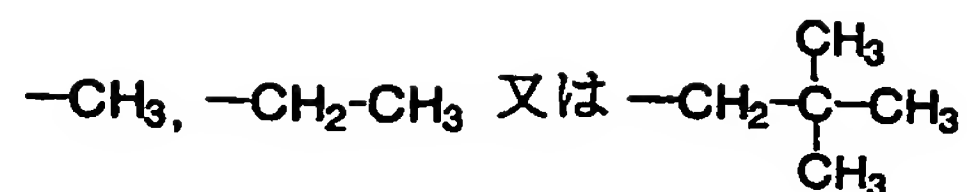


【0032】

(式中、 R_7 は水素原子又はメチル基を示し、 R_8 は

【0033】

【化15】



【0034】

を示し、p は、1～2の整数を表す)で示される一価フェノール化合物が挙げられる。

【0035】

式(III)で示される一価フェノール化合物としては、p-(α -クミル)フェノール、モノ-、ジ-又はトリ-(α -メチルベンジル)フェノールが挙げられる。式(IV)で示される一価フェノール化合物としては、p-tert-ブチルフェノール、2,4-又は2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、p-tert-アミルフェノール及びp-tert-オクチルフェノールが挙げられる。これらの一価フェノール化合物は、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0036】

(C) ポリフェニレンエーテル樹脂は、特に限定されない。(C)成分を配合することにより、更なる誘電特性の向上を可能とするものである。なお、シアネートエステル化合物とポリフェニレンエーテル樹脂とは本来、非相溶系であり、均一な樹脂を得ることが困難であるが、本発明においては、硬化時、及び(B)成分による(A)成分の変性時に、ポリフェニレンエーテルを存在させることにより、いわゆる“セミIPN化”によって均一な樹脂を得ることが可能となる。この際の相溶化(均一化)は、それぞれの成分が化学的結合を形成するのではなく、硬化成分がポリフェニレンエーテル樹脂のポリマーの分子鎖に絡み合いながらオリゴマー化し、最終的に相容した樹脂として存在すると考えられる。上記で述べたように、本発明においては(A)成分に(B)成分が配合されているため、硬化物の架橋点間分子量が大きくなり、硬化成分とポリフェニレンエーテルが絡み合い易く、相容性の向上が見られる。

【0037】

(C) 成分は、例えば、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテル、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテルとポリスチレンのアロイ化ポリマー、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテルとスチレン-ブタジエンコポリマーのアロイ化ポリマー等が挙げられる。ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテルとポリスチレンのアロイ化ポリマー及びポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテルとスチレン-ブタジエンコポリマー等のアロイ化ポリマーを用いる場合は、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテル成分を50%以上含有するポリマーであることがより好ましい。

【0038】

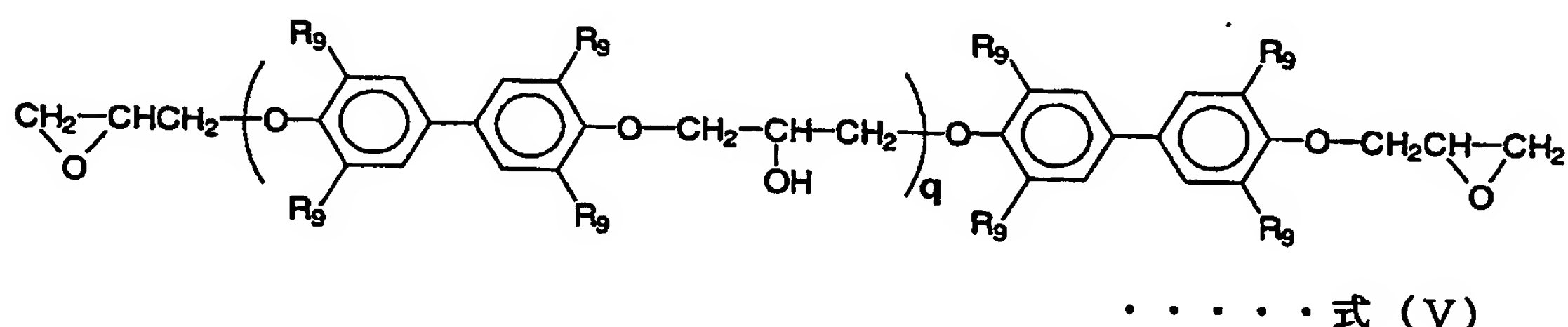
(D) ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂を少なくとも1種含むエポキシ樹脂は、ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂が必須成分として含有されるものであれば、特に限定されない。例えば、ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂1種のみからなるエポキシ樹脂、ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂2種以上の組み合わせからなるエポキシ樹脂、ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂1種以上と他のエポキシ樹脂1種以上の組み合わせからなるエポキシ樹脂のいずれでもよい。なお、ビフェニル骨格と、他の骨格とを有するエポキシ樹脂は、本発明においては、ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂に分類する。

【0039】

ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂は、特に限定されないが、例えば、式(V)：

【0040】

【化16】

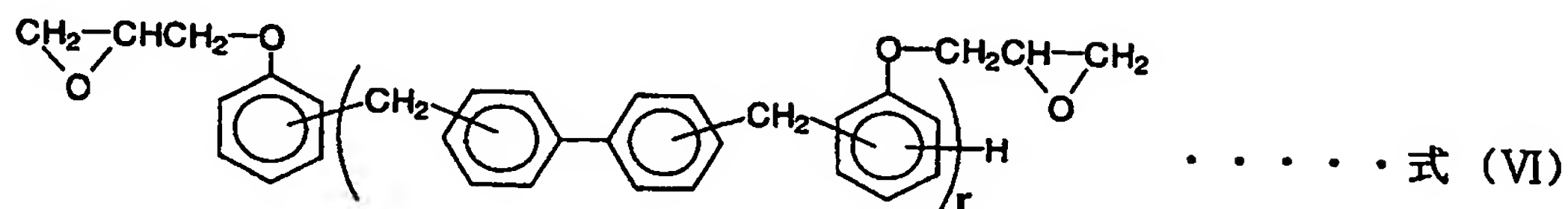


【0041】

(式中、R₉は、水素原子又はメチル基を示し、qは、0～6の整数を示す)で示される化合物、及び式(VI)：

【0042】

【化17】



【0043】

(式中、rは、1～5の整数を示す)で示されるエポキシ樹脂が挙げられる。

【0044】

式(V)で示されるエポキシ樹脂において、qは好ましくは0～5であり、より好ましくは0～3であり、さらに好ましくは0又は1であり、特に好ましくは0である。また、qの値が異なる式(V)のエポキシ樹脂の混合物を用いてもよい。具体的には、ビスフェノールジグリシジルエーテル、及び3, 3', 5, 5'-テトラメチルビスフェノールジグリシジルエーテル等が挙げられる。式(VI)で示されるエポキシ樹脂としては、ビスフェニルアラキレンノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。また、rの値が異なる式(VI)のエポキシ樹脂の混合物を用いてもよい。これらのビスフェニル骨格含有エポキシ樹脂は単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0045】

(D)成分が、ビスフェニル骨格含有エポキシ樹脂1種以上と、ビスフェニル骨格含有エポキシ樹脂以外の他のエポキシ樹脂の1種以上とを組み合わせたものである場合、他のエポキシ樹脂は特に限定されないが、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノ

ボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂、アラルキレン骨格含有エポキシ樹脂、フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂、低級アルキル基置換フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂及びジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂等が挙げられる。中でもフェノールノボラック型エポキシ樹脂及びクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が高いガラス転移温度 (T_g) とコストの面から好適に併用でき、耐燃性の付加を目的とすれば臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂及び臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等が好適に併用できる。

【0046】

第一の態様の樹脂組成物において、(A) ~ (D) 成分の配合量の好ましい範囲は以下である。

【0047】

(B) 成分の配合量は、(A) 成分 100 重量部に対して、2 ~ 60 重量部であることが好ましく、より好ましくは 3 ~ 45 重量部であり、特に好ましくは 4 ~ 30 重量部である。この範囲で、(B) 成分を配合すると、特に高周波数帯域での誘電正接が十分に低い、良好な誘電特性が得られ、かつ、良好な吸湿時の耐熱性が得られる。

【0048】

(C) 成分の配合量は、(A) 成分 100 重量部に対して、5 ~ 300 重量部とすることが好ましく、より好ましくは 10 ~ 200 重量部であり、特に好ましくは 15 ~ 100 重量部である。(C) 成分の配合量がこの範囲であると、十分な誘電特性が得られ、また樹脂の熔融粘度が適切なため、流動性が十分で、かつ成形性良好で、(A) 成分の反応性もまた、良好であるという傾向にある。

【0049】

(D) 成分の配合量は、(A) 成分 100 重量部に対して、10 ~ 250 重量部であることが、厳しい条件下での耐湿性や、吸湿時の耐熱性や強度及び伸び等の向上、並びに高周波数帯域での誘電特性の点から好ましい。(D) 成分の配合量は、より好ましくは 10 ~ 150 重量部であり、特に好ましくは 10 ~ 100 重量部である。誘電特性の点からは、(D) 成分中のビフェニル骨格含有エポキ

シ樹脂の割合が、50重量%以上であることが好ましく、より好ましくは70重量%以上であり、特に好ましくは100重量%、すなわち(D)成分がすべてビフェニル骨格含有エポキシ樹脂である。

【0050】

第一の態様の樹脂組成物には、(E)難燃剤を添加することができる。(E)成分は、特に限定されないが、シアナト基と反応性を有しない難燃剤が好ましい。ここで、シアナト基と反応性を有しないとは、印刷配線板樹脂組成物中に難燃剤を添加した場合に、300℃以下の範囲で混合しても、難燃剤がシアネートエステル化合物のシアナト基と反応せずに、分散あるいは溶解といった形態でそのまま印刷配線板樹脂組成物中に含まれていることをいう。この反応には、樹脂組成物を加熱燃焼した場合における難燃剤の反応は含まない。一般に、印刷配線板用樹脂組成物、並びにこれを用いたワニス、プリプレグ、金属張積層板、印刷配線板等の製造、使用は、300℃以下の範囲内で行われるものである。

【0051】

このような難燃剤としては、上記の条件下で、シアナト基と反応する基として知られる、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、アミノ基、マレイミド基を実質的にもたない難燃剤が挙げられる。ここで、「実質的にもたない」には、難燃剤にこれらの基が全く含まれない場合及び難燃剤がこれらの基を含んでいてもシアネートエステル化合物との相互作用がない場合（例えば、難燃剤が分子量の大きいポリマーであり、かつこれらの基がその最末端にあるため、官能基としての効果がない場合）が含まれる。

【0052】

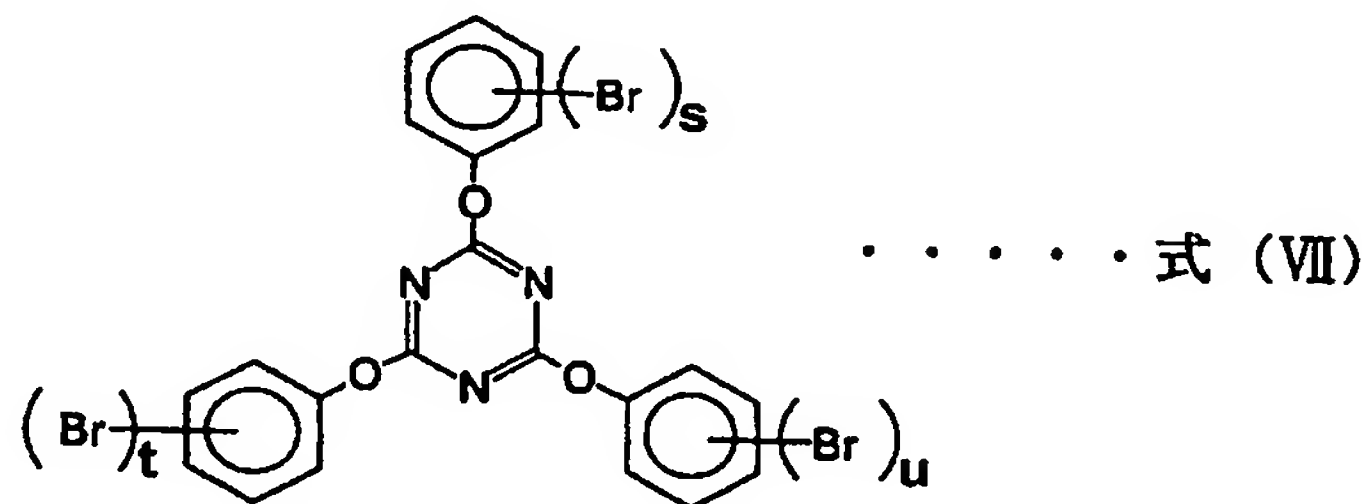
なお、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂及び臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等の臭素化エポキシ樹脂のようなエポキシ樹脂に分類される難燃剤については、本発明においては(D)成分とする。ただし、グリシジル基を有するエポキシ化合物に分類される難燃剤は、シアネートエステル化合物と反応し、トリアジン環又はイソシアヌル環に挿入され得るが、適切な配合量であれば、誘電特性への影響も小さいと考えられるため、難燃剤として使用してもよい。

【0053】

具体的な難燃剤は、例えば、1, 2-ジブロモ-4-(1, 2-ジブロモエチル)シクロヘキサン、テトラブロモシクロオクタン、ヘキサブロモシクロドデカン、ビス(トリブロモフェノキシ)エタン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリスチレン、及び式 (VII) :

【0054】

【化18】



【0055】

(式中、s、t、uは1～5の整数を表し、それぞれ同じ値であっても異なってもよい)で示される臭化トリフェニルシアヌレート難燃剤等が挙げられ、誘電特性の点から、1, 2-ジブロモ-4-(1, 2-ジブロモエチル)シクロヘキサン、テトラブロモシクロオクタン、ヘキサブロモシクロドデカン及び2, 4, 6-トリス(トリブロモフェノキシ)-1, 3, 5-トリアジンが好ましい。

【0056】

難燃剤の配合量は、(A)～(D)成分の合計100重量部に対して、5～100重量部とすることが好ましく、より好ましくは5～80重量部であり、特に好ましくは5～60重量部である。この範囲で配合すると、樹脂組成物において耐燃性が十分であり、かつ硬化物の耐熱性も好ましい。

【0057】

第一の態様の樹脂組成物には、(F)酸化防止剤を添加することができる。酸化防止剤を配合することにより、印刷配線板用樹脂組成物を硬化させ、積層板等に加工した場合に、金属マイグレーションの発生を抑制し、絶縁信頼性の更なる向上を図ることができる。

【0058】

(F) 成分は、特に限定されないが、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤が好ましい。なお、酸化防止剤をその骨格から分類することは当業者によく知られており、例えば、「酸化防止剤ハンドブック」第12～第17頁（昭和51年）にも「フェノール系酸化防止剤」「硫黄系酸化防止剤」という分類で、具体的な酸化防止剤が例示されている。

【0059】

フェノール系酸化防止剤の具体例としては、ピロガロール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどのモノフェノール系や、2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等のビスフェノール系及び、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3'-5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン等の高分子型フェノール系がある。硫黄系酸化防止剤の具体例としては、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート等がある。これらの酸化防止剤は単独でも、2種以上を混合して用いてもよい。

【0060】

(F) 成分の配合量は、(A)～(D)成分の合計100重量部に対して、0.1～20重量部とすることが好ましく、より好ましくは0.1～10重量部であり、特に好ましくは0.1～5重量部である。この範囲で配合すると、硬化物や積層板の絶縁信頼性の向上効果の点から好ましい印刷配線板用樹脂組成物が得られる。

【0061】

第一の態様の樹脂組成物には、金属系触媒を配合することが好ましい。金属系触媒は、(A)成分の自己重合反応、(A)成分と(B)成分、(A)成分と(D)成分との反応における促進剤、並びに積層板を製造する際の硬化促進剤として機能するものであり、例えば、遷移金属若しくは12属金属の金属塩及びキレート錯体が挙げられる。金属としては、例えば銅、コバルト、マンガン、鉄、ニ

ツケル、亜鉛等が挙げられ、これらの塩としては、例えばカルボン酸塩（好ましくは 2-エチルヘキサン酸塩、ナフテン酸塩）等の金属塩が挙げられ、キレート錯体としては、例えばアセチルアセトン錯体が挙げられる。これらの金属系触媒は、単独でも、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。また、(A) 成分の自己重合反応、(A) 成分と (B) 成分、(A) 成分と (D) 成分との反応における促進剤と、積層板を製造する際の硬化促進剤とは、同一であっても、それぞれ異なる別の金属系触媒であってもよい。

【0062】

金属系触媒の量は、(A) 成分に対して、重量で、1～300 ppm とすることが好ましく、より好ましくは 1～200 ppm であり、特に好ましくは 2～150 ppm である。この範囲で、金属系触媒を配合すると、反応性・硬化性が十分であり、また硬化速度も適切である。金属系触媒の添加は、一度にまとめてでも、複数回にわけて行ってもよい。

【0063】

第一の態様の樹脂組成物には、(D) 成分のグリシジル基の反応を促進させるような触媒機能を有する化合物を配合することができる。具体的には、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、イミダゾール化合物、有機リン化合物、第二級アミン、第三級アミン、第四級アンモニウム塩等が挙げられる。これらの化合物は単独でも、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0064】

第一の態様の樹脂組成物には、充填剤等の添加剤を、硬化物の誘電特性や耐熱性等の特性を悪化させない範囲で配合することができる。

【0065】

必要に応じて配合される充填剤は、特に限定されないが、通常は、無機充填剤が好適に用いられ、例えば、アルミナ、酸化チタン、マイカ、シリカ、ベリリア、チタン酸バリウム、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、炭酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、クレー（焼成クレー等）、タルク、ホウ酸アルミニウム、炭化ケイ素等である。

。これらの無機充填剤は、単独でも、2種類以上組み合わせて用いてもよい。また、無機充填剤の形状、粒径等も特に限定されないが、通常、粒径0.01～50 μm 、好ましくは0.1～15 μm のものである。更に、無機充填剤の配合量も特に限定されないが、(A)～(D)成分の合計100重量部に対して、1～1000重量部が好ましく、より好ましくは1～800重量部である。

【0066】

第一の態様の樹脂組成物は、(A)～(D)成分及びその他の添加剤を、公知の方法で配合し、混合することにより製造することができる。

【0067】

本発明の第二の態様は、(A)分子中にシアナト基を2つ以上有するシアネートエステル化合物及び／又はプレポリマと(B)一価フェノール化合物とを反応させて得られるフェノール変性シアネートエステルオリゴマー、(C)ポリフェニレンエーテル樹脂、並びに(D)ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂を少なくとも1種含有するエポキシ樹脂を含むことを特徴とする印刷配線板用樹脂組成物である。

【0068】

フェノール変性シアネートオリゴマーは、例えば(A)成分が単独で環化反応によりトリアジン環を形成するシアネートエステルオリゴマー、(A)成分のシアナト基に(B)成分のフェノール性水酸基が付加したイミドカーボネート化変性オリゴマー、(B)成分の1つ又は2つが(A)成分が単独で環化反応により形成するトリアジン環の構造内へと導入された変性オリゴマー(この場合、トリアジン環から伸びる3つの鎖のうち、1つ又は2つが(B)成分に由来する分子に置き換わる)を含む混合オリゴマーとなる。

【0069】

フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いられる(A)成分及び(B)成分の例、並びに(C)成分、(D)成分の例については、第一の態様についての(A)～(D)成分の記載が適用される。

【0070】

フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いられる(B)成分

は、(A) 成分 100 重量部に対して、2～60 重量部であることが好ましく、より好ましくは 3～45 重量部であり、特に好ましくは 4～30 重量部である。

【0071】

(C) 成分の配合量は、フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いられる (A) 成分 100 重量部に対して、5～300 重量部とすることが好ましく、より好ましくは 10～200 重量部であり、特に好ましくは 15～100 重量部であり、(D) 成分の配合量は、10～250 重量部であることが好ましく、より好ましくは 10～150 重量部であり、特に好ましくは 10～100 重量部である。誘電特性の点からは、(D) 成分中のビフェニル骨格含有エポキシ樹脂の割合が、50 重量%以上であることが好ましく、より好ましくは 70 重量%以上であり、特に好ましくは 100 重量%、すなわち (D) 成分がすべてビフェニル骨格含有エポキシ樹脂である。

【0072】

第二の態様の樹脂組成物は、更に (B) 成分を含んでいてもよく、その場合、該 (B) 成分と、フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いられる (B) 成分との合計が、(A) 成分 100 重量部に対して、2～60 重量部の範囲であることが好ましい。例えば、(A) 成分 100 重量部に対して、(B) 成分を 0.4 重量部以上、かつ 60 重量部未満の範囲で予め反応させて、フェノール変性シアネートエステルオリゴマーとした後、追加で (B) 成分を、フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いた (B) 成分との合計が 2～60 重量部となる範囲の量で配合することができる。(A) 成分 100 重量部に対して、(B) 成分を 2～60 重量部の範囲で予め反応させて、フェノール変性シアネートエステルオリゴマーを得た場合は、追加の (B) 成分は配合しなくてもよいし、フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いた (B) 成分との合計が 2～60 重量部となる範囲で配合してもよい。なお、上記の場合において、フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いられる (B) 成分と、追加の (B) 成分は、同じでも、異なってもよく、またそれぞれ 2 種以上を混合して用いることもできる。

【0073】

フェノール変性シアネートエステルオリゴマーは、例えば、(A)成分と(B)成分を、トルエン、キシレン、メシチレン等の溶媒に溶解した後、70～120℃で、0.5～10時間加熱することにより行うことができる。この際に、第一の態様で記載した金属系触媒を添加してもよい。これらの金属系触媒はフェノール変性を促進するものでもある。なお、フェノール変性シアネートエステルオリゴマーは、例えば当初のシアナト基の転換率が20～70%、好ましくは30～65%の範囲のものとする事ができる。

【0074】

なお、フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成は、(C)成分存在下で行うことが好ましい。(C)成分は、加熱溶融物又は溶媒に溶解した溶液とすることができる。これにより、フェノール変性シアネートエステルオリゴマーと、(C)成分とが均一に相容化した、いわゆる“セミIPN化”が可能となる。溶液とする場合、溶媒としては、メタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、ブトキシエチルアセテート、酢酸エチル等のエステル類、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類等の溶媒が挙げられる。特にトルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類がより好ましい。

【0075】

第二の態様の樹脂組成物は、第一の態様の樹脂組成物と同様に、(E)難燃剤を配合することができる。(E)成分についての例、配合量は、第一の態様の樹脂組成物についての記載が適用される。また、第二の態様の樹脂組成物は、(F)酸化防止剤を配合することができる。(F)成分についての例、配合量は、第一の態様の樹脂組成物についての記載が適用される。難燃剤、酸化防止剤の配合量において、(A)～(D)成分の合計には、フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの原料の(A)成分及び(B)成分を含むものとする。

【0076】

第二の態様の樹脂組成物は、金属系触媒、エポキシ樹脂のグリシジル基の反応を促進させるような触媒機能を有する化合物、充填剤、その他の添加剤等を配合することができ、それらの例、配合量、及び樹脂組成物の製造方法については、第一の態様についての記載が適用される。なお、充填剤の配合量において、(A)～(D)成分の合計には、フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの原料の(A)成分及び(B)成分を含むものとする。

【0077】

第三の態様の樹脂組成物は、(A)分子中にシアナト基を2つ以上有するシアネートエステル化合物及び／又はプレポリマと、(B)一価フェノール化合物及び(D)ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂を少なくとも1種含有するエポキシ樹脂を反応させて得られるエポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマー、並びに(C)成分を含むことを特徴とする印刷配線板用樹脂組成物である。

【0078】

エポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いられる(A)成分、(B)成分及び(D)成分の例については、第一の態様について(A)成分、(B)成分及び(D)成分の記載が適用される。エポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成において、(B)成分は、(A)成分100重量部に対して、2～60重量部であることが好ましく、より好ましくは3～45重量部であり、特に好ましくは4～30重量部である。(D)成分は、(A)成分100重量部に対して、10～250重量部であることが好ましく、より好ましくは10～150重量部であり、特に好ましくは10～100重量部である。誘電特性の点からは、(D)成分中のビフェニル骨格含有エポキシ樹脂の割合が、50重量%以上であることが好ましく、より好ましくは70重量%以上であり、特に好ましくは100重量%、すなわち(D)成分がすべてビフェニル骨格含有エポキシ樹脂である。(C)成分についても、第一の態様についての(C)成分の記載が適用される。(C)成分の配合量は、エポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いられる(A)成分100重量部に対して、5～300重量部とすることが好ましく、より好ましくは10～2

00重量部であり、特に好ましくは15～100重量部である。

【0079】

エポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーは、更に（B）成分を含んでいてもよく、その場合、該（B）成分と、エポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いられる（B）成分との合計が、（A）成分100重量部に対して、2～60重量部の範囲であることが好ましい。例えば、（A）成分100重量部に対して、（B）成分0.4重量部以上、かつ60重量部未満、及び（D）成分10～250重量部を予め反応させて、エポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーとした後、追加で（B）成分を、エポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いた（B）成分との合計が2～60重量部となる範囲の量で配合することができる。（A）成分100重量部に対して、（B）成分2～60重量部、及び（D）成分10～250重量部で予め反応させて、エポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーを得た場合は、追加の（B）成分は配合しなくてもよいし、エポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いた（B）成分との合計が2～60重量部となる範囲で配合してもよい。なお、上記の場合において、エポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成に用いられる（B）成分と、追加の（B）成分は、同じでも、異なってもよく、またそれぞれ2種以上を混合して用いることもできる。

【0080】

エポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーは、例えば、（A）成分と、（B）成分及び（D）成分を、トルエン、キシレン、メシチレン等の溶媒に溶解した後、70～120℃で、0.5～10時間加熱することにより行うことができる。この際に、第一の態様で記載した金属系触媒を添加してもよい。なお、エポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーは、例えば当初のシアナト基の転換率が20～70%、好ましくは30～65%の範囲のものとすることができる。

【0081】

なお、エポキシフェノール変性シアネートエステルオリゴマーの生成は、（C

）成分存在下で行うことが好ましい。エポキシ／フェノール変性は、（C）成分の加熱溶融物中で、又は溶媒に溶解した溶液中で行うことができる。溶媒は、第二の態様で挙げられたものが適用される。これにより、エポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーと、（C）成分とが均一に相容化した、いわゆる“セミIPN化”が得られる。

【0082】

第三の態様の樹脂組成物は、第一の態様の樹脂組成物と同様に、（E）難燃剤を配合することができる。（E）成分についての例、配合量は、第一の態様の樹脂組成物についての記載が適用される。また、第三の態様の樹脂組成物は、（F）酸化防止剤を配合することができる。（F）成分についての例、配合量は、第一の態様の樹脂組成物についての記載が適用される。難燃剤、酸化防止剤の配合量において、（A）～（D）成分の合計には、エポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの原料の（A）成分、（B）成分及び（D）成分を含むものとする。

【0083】

第三の態様の樹脂組成物は、金属系触媒、エポキシ樹脂のグリシジル基の反応を促進させるような触媒機能を有する化合物、充填剤、その他の添加剤等を配合することができ、それらの例、配合量、及び樹脂組成物の製造方法については、第一の態様についての記載が適用される。なお、充填剤の配合量において、（A）～（D）成分の合計には、エポキシ／フェノール変性シアネートエステルオリゴマーの原料の（A）成分、（B）成分及び（D）成分を含むものとする。

【0084】

本発明の第一から第三の態様の印刷配線板用樹脂組成物を用いて、公知の方法により、印刷配線板用プリプレグや金属張積層板を製造することができる。例えば、本発明の印刷配線板用樹脂組成物をそのまま、又は溶媒に溶解若しくは分散させたワニスの形態で、ガラス布等の基材に含浸させた後、乾燥炉中等で通常、80～200℃（ただし、溶媒を使用した場合は溶媒の揮発可能な温度以上とする）、好ましくは100～180℃の温度で、3～30分間、好ましくは3～15分間乾燥させることによってプリプレグが得られる。次いで、このプリプレ

グを複数枚重ね、その片面又は両面に金属箔を配置し、加熱成形することによって両面又は片面の金属張積層板と製造することができる。

【0085】

なお、上記のワニス化に用いられる溶媒は、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、ブトキシエチルアセテート、酢酸エチル等のエステル類、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類等の溶媒が挙げられる。特にトルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類がより好ましい。これらは単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。混合溶媒として用いる場合は、上記芳香族炭化水素類とアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類を併用すると、ワニスの粘度を低めることができるため、高濃度のワニスを得られるという点から好ましい。ケトン系溶媒の配合量としては、芳香族炭化水素系溶媒100重量部に対して30～300重量部用いるのが好ましく、30～250重量部がより好ましく、30～220重量部が更に好ましい。

【0086】

本発明の印刷配線板用樹脂組成物、並びにこれを用いたワニス、プリプレグ、金属張積層版は、信号の高周波数化・高速化が要求されている情報通信関連機器（移動体通信機器に内蔵されるフィルタ、VCO等の部品や無線基地局装置を構成するシグナルプロセッサ、パワーアンプ及びアンテナ、あるいはサーバー、ルーター及びマイクロプロセッサの動作周波数が1GHzを超えるような高速コンピュータ等）に使用される印刷配線板に用いることができる。

【0087】

【実施例】

以下、具体例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

【0088】

〔実施例 1～5、比較例 1～6〕

表 1 に示す配合量に従って金属張積層板用樹脂ワニスを製造した。

実施例 1

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 3 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに、トルエン 300 g とポリフェニレンエーテル樹脂 (PKN 4752、日本 GE 製) 175 g を投入し、90℃に加熱し攪拌溶解した。次に、2, 2-ビス (4-シアナトフェニル) プロパン (Arocy B-10、チバガイギー製) 500 g と p-tert-ブチルフェノール (関東化学製) 32 g を投入し、溶解確認後に液温を 110℃に保った後で反応促進剤としてナフテン酸亜鉛 (和光純薬工業製) 0.13 g を配合し、約 3 時間加熱反応させてポリフェニレンエーテル樹脂と相容化したフェノール変性シアネートエステルオリゴマー溶液を合成した。次いで反応液を冷却し、内温が 80℃になったらメチルエチルケトン 530 g と 3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテル (テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂、YX-4000、ジャパンエポキシレジン製) 308 g を攪拌しながら配合して溶解を確認した後、室温まで冷却し、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 0.1 g を配合して不揮発分濃度約 55 重量%の樹脂ワニスを調製した。

【0089】

実施例 2

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 3 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに、トルエン 275 g とポリフェニレンエーテル樹脂 (PKN 4752、日本 GE 製) 100 g を投入し、90℃に加熱し攪拌溶解した。次に、ビス (3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル) メタン (Arocy M-10、チバガイギー製) 500 g と p-tert-オクチルフェノール (和光純薬工業製) 47 g を投入し、溶解確認後に液温を 110℃に保った後で反応促進剤としてナフテン酸コバルト (和光純薬工業製) 0.25 g を配合し、約 3 時間加熱反応させてポリフェニレンエーテル樹脂と相容化したフェノール変性シアネートエステルオリゴマー溶液を合成した。次いで反応液を冷却し、内温が 80℃になったらメチルエチル

ケトン 480 g 及びビフェノールジグリシジルエーテルと 3, 3', 5, 5' - テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテルとの混合ビフェニル型エポキシ樹脂 (YL-6121H、ジャパンエポキシレジン製) 280 g を攪拌しながら配合して溶解を確認した後、室温まで冷却し、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 (和光純薬工業製) 0.1 g を配合して不揮発分濃度約 55 重量% の樹脂ワニス を調製した。

【0090】

実施例 3

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 3 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに、トルエン 285 g とポリフェニレンエーテル樹脂 (PKN4752、日本GE製) 150 g を投入し、90℃ に加熱し攪拌溶解した。次に、2, 2-ビス (4-シアナトフェニル) プロパン (Arocy B-10、チバガイギー製) 500 g と p- (α -クミル) フェノール (東京化成工業製) 15 g を投入し、溶解確認後に液温を 110℃ に保った後で反応促進剤としてナフテン酸マンガン (和光純薬工業製) 0.16 g を配合し、約 3 時間加熱反応させてポリフェニレンエーテル樹脂と相容化したフェノール変性シアネートエステルオリゴマー溶液を合成した。次いで反応液を冷却し、内温が 80℃ になったらメチルエチルケトン 52.0 g と 3, 3', 5, 5' - テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテル (YX-4000、ジャパンエポキシレジン製) 273 g を攪拌しながら配合して溶解を確認した後、室温まで冷却した後に p- (α -クミル) フェノール 46 g と硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 (和光純薬工業製) 0.1 g を配合して不揮発分濃度約 55 重量% の樹脂ワニスを調製した。

【0091】

実施例 4

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 3 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに、トルエン 270 g とポリフェニレンエーテル樹脂 (PKN4752、日本GE製) 180 g を投入し、90℃ に加熱し攪拌溶解した。次に、 α , α' -ビス (4-シアナトフェニル) -m-ジイソプロピルベンゼン (RTX-366、チバガイギー製) 450 g と p-tert-アミルフェノール (東京化成工業製) 4 g を

投入し、溶解確認後に液温を 110℃ に保った後で反応促進剤としてナフテン酸鉄（関東化学製） 0.14 g を配合し、約 3 時間加熱反応させてポリフェニレンエーテル樹脂と相容化したフェノール変性シアネートエステルオリゴマー溶液を合成した。次いで反応液を冷却し、内温が 80℃ になったらメチルエチルケトン 535 g とビフェニルアラルキレンノボラック型エポキシ樹脂（NC-3000 S-H、日本化薬製） 330 g を攪拌しながら配合して溶解を確認した後、室温まで冷却した後に p-tert-オクチルフェノール（和光純薬工業製） 23 g と硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛（和光純薬工業製） 0.1 g を配合して不揮発分濃度約 55 重量%の樹脂ワニス調製した。

【0092】

実施例 5

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 3 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに、トルエン 290 g とポリフェニレンエーテル樹脂（PKN4752、日本GE製） 225 g を投入し、90℃ に加熱し攪拌溶解した。次に、フェノールノボラック型シアネートエステル樹脂（REX-371、チバガイギー製） 450 g と p-(α -クミル)フェノール（東京化成工業製） 13 g を投入し、溶解確認後に液温を 110℃ に保った後で反応促進剤としてナフテン酸マンガン（和光純薬工業製） 0.15 g を配合し、約 2 時間加熱反応させてポリフェニレンエーテル樹脂と相容化したフェノール変性シアネートエステルオリゴマー溶液を合成した。次いで反応液を冷却し、内温が 80℃ になったらメチルエチルケトン 500 g と 3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテル（YX-4000、ジャパンエポキシレジン製） 148 g とクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（ESCN-190-3、住友化学製） 90 g を攪拌しながら配合して溶解を確認した後、室温まで冷却した後に p-tert-オクチルフェノール（和光純薬工業製） 45 g と硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛（和光純薬工業製） 0.1 g を配合して不揮発分濃度約 55 重量%の樹脂ワニス調製した。

【0093】

比較例 1

実施例 1 において、3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェノールジグリシ

ジルエーテル (YX-4000) を除き、かつ不揮発分濃度約 55% となるような配合量のメチルエチルケトンを含合したこと以外は実施例 1 と同様にして不揮発分濃度約 55% の樹脂ワニスを含合した。

【0094】

比較例 2

実施例 1 において、3, 3', 5, 5' -テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテルの代わりに、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (DER-331L、ダウケミカル製) を表 1 に示す配合量で含合し、かつ不揮発分濃度約 55% となるような配合量のメチルエチルケトンを含合したこと以外は実施例 1 と同様にして不揮発分濃度約 55% の樹脂ワニスを含合した。

【0095】

比較例 3

実施例 1 において、p-tert-ブチルフェノールの代わりに p-tert-アミルフェノール (東京化成工業製) を、3, 3', 5, 5' -テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテルの代わりにフェノールノボラック型エポキシ樹脂 (N-770、大日本インキ化学工業製) をそれぞれ表 1 に示す配合量で含合し、かつ不揮発分濃度約 55% となるような配合量のメチルエチルケトンを含合したこと以外は実施例 1 と同様にして不揮発分濃度約 55% の樹脂ワニスを含合した。

【0096】

比較例 4

実施例 2 において、ビフェノールジグリシジルエーテルと 3, 3', 5, 5' -テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテルとの混合ビフェニル型エポキシ樹脂 (YL-6121H) の代わりにビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂 (N-865、大日本インキ化学工業製) を、ナフテン酸コバルト (和光純薬工業製) の代わりにナフテン酸亜鉛 (和光純薬工業製) をそれぞれ表 1 に示す配合量で含合し、不揮発分濃度約 55% となるような配合量のメチルエチルケトンを含合したこと以外は実施例 2 と同様にして不揮発分濃度約 55% の樹脂ワニスを含合した。

【0097】

比較例 5

実施例 1 において、p-tert-ブチルフェノールの代わりに p-tert-オクチルフェノール（和光純薬工業製）を、3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテルの代わりにフェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂（EPN-502H、日本化薬製）をそれぞれ表 1 に示す配合量で配合し、かつ不揮発分濃度約 55% となるような配合量のメチルエチルケトンを含合したと以外は実施例 1 と同様にして不揮発分濃度約 55% の樹脂ワニスを作製した。

【0098】

比較例 6

比較例 4 において、p-tert-オクチルフェノールの代わりに p-(α -クミル)フェノール（東京化成工業製）を、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂（N-685）の代わりにジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂（HP-7200、大日本インキ化学工業製）をそれぞれ表 1 に示す配合量で配合し、不揮発分濃度約 55% となるような配合量のメチルエチルケトンを含合したと以外は比較例 4 と同様にして不揮発分濃度約 55% の樹脂ワニスを作製した。

【0099】

【表 1】

表1

項 目		実施例 (重量部)					比較例 (重量部)					
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
シアネートエステル化合物	Arocy B-10	500	-	500	-	-	500	500	500	-	500	-
	Arocy M-10	-	500	-	-	-	-	-	-	500	-	500
	RTX-366	-	-	-	450	-	-	-	-	-	-	-
	REX-371	-	-	-	-	450	-	-	-	-	-	-
フェノール化合物	p-terti-ブチルフェノール	32	-	-	-	-	32	32	-	-	-	-
	p-terti-オクチルフェノール	-	47	-	23	45	-	-	-	47	44	-
	p-(α -ナフィ)フェノール	-	-	15 46	-	13	-	-	-	-	-	48
	p-terti-アミルフェノール	-	-	-	4	-	-	-	12	-	-	-
ポリフェニレンエーテル樹脂		175	100	150	180	225	175	175	175	100	175	100
エポキシ樹脂	YX-4000	308	-	273	-	148	-	-	-	-	-	-
	YL-6121H	-	280	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	NC-3000S-H	-	-	-	330	-	-	-	-	-	-	-
	ESCN-190-3	-	-	-	-	90	-	-	-	-	-	-
	DER-331L	-	-	-	-	-	-	300	-	-	-	-
	N-770	-	-	-	-	-	-	-	306	-	-	-
	N-865	-	-	-	-	-	-	-	-	338	-	-
	EPPN-502H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	313	-
	HP-7200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	460
反応触媒 (硬化促進剤)	ナフテン酸マンガ	-	-	0.16	-	0.15	-	-	-	-	-	-
	ナフテン酸コバルト	-	0.25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ナフテン酸鉄	-	-	-	0.14	-	-	-	-	-	-	-
	ナフテン酸亜鉛	0.13 0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.13 0.1	0.13 0.1	0.13 0.1	0.13 0.1	0.13 0.1	0.13 0.1
ワニスの不揮発分濃度(重量%)		55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55

【0 1 0 0】

実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 6 で得られた樹脂ワニスを厚さ 0. 1 5 mm のガラス布 (E ガラス) に含浸した後、1 6 0 ℃ で 4 ～ 7 分間加熱乾燥して樹脂固形分 5 2 重量% のプリプレグを得た。次いで、このプリプレグ 4 枚を重ね、その最外層に厚み 1 8 μ m の銅箔を配置し、2 3 0 ℃ 、7 0 分、2. 5 MPa のプレス条件で加熱加圧成形し両面銅張積層板を作製した。得られた銅張積層板について、誘電特性、銅箔引きはがし強さ、はんだ耐熱性、吸水率、曲げ特性、熱膨張係数 (α) 及び T g (ガラス転移温度) を評価した。その評価結果を表 2 に示す。

【0 1 0 1】

銅張積層板の特性評価方法は以下の通りである。

銅張積層板の比誘電率 (ϵ_r) 及び誘電正接 ($\tan \delta$) は、ベクトル型ネットワークアナライザを用いたトリプレート構造直線線路共振器法により測定した。なお、測定条件は周波数：1 GHz、測定温度：室温 (2 5 ℃) 及び 9 0 ℃ とした。

銅張積層板 (銅箔全面エッチング品) の熱膨張係数 (α) と T g は、TMA に

より測定した。

銅張積層板の銅箔引きはがし強さは、銅張積層板試験規格 J I S - C - 6 4 8 1 に準拠して測定した。

銅張積層板（銅箔全面エッチング品）のはんだ耐熱性は、プレッシャークッカーテスター（条件：1 2 1℃、2. 2 気圧）中に 1 ～ 5 時間保持した後、2 6 0℃及び 2 8 8℃の溶融はんだに 2 0 秒浸漬して、外観を目視で調べた。表中の異常無しとは、ミーズリングや膨れ（ふくれ）の発生が無いことを意味する。

銅張積層板（銅箔全面エッチング品）の吸水率は、常態とプレッシャークッカーテスター（条件：1 2 1℃、2. 2 気圧）中に 5 時間保持した後の重量差から算出した（単位：重量％）。

銅張積層板（銅箔全面エッチング品）の曲げ特性は、銅張積層板試験規格 J I S - C - 6 4 8 1 に準拠して室温における及び 2 0 0℃における曲げ弾性率、並びに室温における破断強度と破断伸び、2 0 0℃における降伏点強度と降伏点伸びを測定した。

【 0 1 0 2 】

【表 2】

項 目		実施例					比較例					
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
銅箔引きはがし強さ (kN/m)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4
ε r	1GHz (25℃)	3.50	3.45	3.50	3.40	3.57	3.50	3.60	3.63	3.52	3.60	3.50
	1GHz (90℃)	3.52	3.46	3.51	3.42	3.58	3.51	3.65	3.69	3.59	3.66	3.58
tan δ	1GHz (25℃)	0.0052	0.0046	0.0052	0.0040	0.0054	0.0050	0.0062	0.0067	0.0065	0.0066	0.0054
	1GHz (90℃)	0.0057	0.0051	0.0057	0.0045	0.0058	0.0053	0.0083	0.0085	0.0082	0.0080	0.0066
はんだ耐熱性 (260℃) (異常無し個数 /試験数)	PCT 1h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
	PCT 2h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
	PCT 3h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	2/3	2/3	3/3	3/3	3/3	3/3
	PCT 4h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	1/3	1/3	3/3	3/3	3/3	1/3
	PCT 5h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	0/3	1/3	3/3	3/3	2/3	1/3
	(288℃)											
	PCT 1h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
	PCT 2h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	2/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
	PCT 3h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	0/3	1/3	2/3	2/3	1/3	0/3
	PCT 4h	1/3	2/3	2/3	3/3	2/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3
吸水率 (重量%)	PCT 5h	1/3	0/3	1/3	3/3	1/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3
		0.52	0.50	0.51	0.47	0.53	0.50	0.54	0.58	0.58	0.62	0.53
TMA	Tg (℃)	186	184	185	178	192	185	175	188	191	191	185
	α (ppm/℃, <Tg)	50	52	48	53	52	50	55	51	51	63	59
	α (ppm/℃, >Tg)	305	294	312	287	296	285	377	322	328	278	350
曲げ弾性率 (GPa)	室温: 25℃	18	18	18	17	19	18	18	18	18	18	18
	200℃	10	10	10	9	13	11	7	12	13	13	9
破断強度 (MPa) (降伏点強度)	室温: 25℃	595	588	605	584	612	488	558	516	502	512	535
	(200℃)	(245)	(225)	(230)	(198)	(273)	(210)	(142)	(244)	(232)	(286)	(189)
破断伸び (%) (降伏点伸び)	室温: 25℃	3.8	3.7	3.8	3.8	3.7	3.0	3.5	3.2	3.2	3.2	3.4
	(200℃)	(3.9)	(3.7)	(3.8)	(3.8)	(3.6)	(3.5)	(3.5)	(2.4)	(2.3)	(2.2)	(3.5)

【 0 1 0 3 】

表2から明らかなように、実施例1～5のワニスを用いて作製した積層板は、比較例2～5の積層板よりも室温（25℃）における1GHzでの誘電特性（特に誘電正接）に優れ、更に比較例2～6と比べて90℃における誘電特性（特に誘電正接）も良好であり、温度変化に対する依存性が小さい。また、実施例の積層板は、比較例2～6の積層板と比較して吸水率が低く、かつ比較例1～6の積層板よりも吸湿時のはんだ耐熱性（特に288℃）が良好である。更に加えて、実施例1～5の積層板は、比較例1～6の積層板よりも室温（25℃）での破断強度と破断伸び及び高温（200℃）での降伏点伸びが高い。

【0104】

〔実施例6～11、比較例7～12〕

表3に示す配合量に従って金属張積層板用樹脂ワニスを製造した。

【0105】

実施例6

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた3リットルの4つ口セパラブルフラスコに、トルエン390gとポリフェニレンエーテル樹脂（PKN4752、日本GE製）175gを投入し、90℃に加熱し攪拌溶解した。次に、2,2-ビス（4-シアナトフェニル）プロパン（Aroclor B-10、チバガイギー製）500gとp-tert-ブチルフェノール（関東化学製）32gを投入し、溶解確認後に液温を110℃に保った後で反応促進剤としてナフテン酸亜鉛（和光純薬工業製）0.13gを配合し、約4時間加熱反応させてポリフェニレンエーテル樹脂と相容化したフェノール変性シアネートエステルオリゴマー溶液を合成した。次いで反応液を冷却し、内温が80℃になったらメチルエチルケトン608gと3,3',5,5'-テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテル（テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂、YX-4000、ジャパンエポキシレジン製）308gと臭素化ポリスチレン（PDBS-80、グレートレイクス製）207gを攪拌しながら配合して溶解を確認した後、室温まで冷却し、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛0.1gを配合して不揮発分濃度約55重量%の樹脂ワニスを調製した。

【0106】

実施例 7

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 3 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに、トルエン 350 g とポリフェニレンエーテル樹脂 (PKN 4752、日本 GE 製) 100 g を投入し、90℃ に加熱し攪拌溶解した。次に、ビス (3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル) メタン (Arocy M-10、チバガイギー製) 500 g と p-tert-オクチルフェノール (和光純薬工業製) 47 g を投入し、溶解確認後に液温を 110℃ に保った後で反応促進剤としてナフテン酸コバルト (和光純薬工業製) 0.25 g を配合し、約 4 時間加熱反応させてポリフェニレンエーテル樹脂と相容化したフェノール変性シアネートエステルオリゴマー溶液を合成した。次いで反応液を冷却し、内温が 80℃ になったらメチルエチルケトン 550 g 及びビフェノールジグリシジルエーテルと 3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテルとの混合ビフェニル型エポキシ樹脂 (YL-6121H、ジャパンエポキシレジン製) 280 g と臭素化ポリフェニレンエーテル (PO-64P、グレートレイクス製) 178 g を攪拌しながら配合して溶解を確認した後、室温まで冷却し、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 (和光純薬工業製) 0.1 g を配合して不揮発分濃度約 55 重量% の樹脂ワニス を調製した。

【0107】

実施例 8

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 3 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに、トルエン 357 g とポリフェニレンエーテル樹脂 (PKN 4752、日本 GE 製) 150 g を投入し、90℃ に加熱し攪拌溶解した。次に、2, 2-ビス (4-シアナトフェニル) プロパン (Arocy B-10、チバガイギー製) 500 g と p-(α -クミル) フェノール (東京化成工業製) 15 g を投入し、溶解確認後に液温を 110℃ に保った後で反応促進剤としてナフテン酸マンガン (和光純薬工業製) 0.16 g を配合し、約 4 時間加熱反応させてポリフェニレンエーテル樹脂と相容化したフェノール変性シアネートエステルオリゴマー溶液を合成した。次いで反応液を冷却し、内温が 80℃ になったらメチルエチルケトン 587 g と 3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテル

(YX-4000、ジャパンエポキシレジン製) 273 g と臭素化トリフェニルシアヌレート (ピロガードSR-245、第一工業製薬製) 172 g を攪拌しながら配合して溶解を確認した後、室温まで冷却した後に p-(α -クミル) フェノール 46 g と硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 (和光純薬工業製) 0.1 g を配合して不揮発分濃度約 55 重量% の樹脂ワニス を調製した。

【0108】

実施例 9

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 3 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに、トルエン 340 g とポリフェニレンエーテル樹脂 (PKN4752、日本GE製) 180 g を投入し、90℃ に加熱し攪拌溶解した。次に、 α , α' -ビス(4-シアナトフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン (RTX-366、チバガイギー製) 450 g と p-tert-アミルフェノール (東京化成工業製) 4 g を投入し、溶解確認後に液温を 110℃ に保った後で反応促進剤としてナフテン酸鉄 (関東化学製) 0.14 g を配合し、約 4 時間加熱反応させてポリフェニレンエーテル樹脂と相容化したフェノール変性シアネートエステルオリゴマー溶液を合成した。次いで反応液を冷却し、内温が 80℃ になったらメチルエチルケトン 600 g とビフェニルアラルキレンノボラック型エポキシ樹脂 (NC-3000S-H、日本化薬製) 330 g とビス(トリプロモフェノキシ)エタン (FF-680、グレートレイクス製) 164 g を攪拌しながら配合して溶解を確認した後、室温まで冷却した後に p-tert-オクチルフェノール (和光純薬工業製) 23 g と硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 (和光純薬工業製) 0.1 g を配合して不揮発分濃度約 55 重量% の樹脂ワニス を調製した。

【0109】

実施例 10

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 3 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに、トルエン 360 g とポリフェニレンエーテル樹脂 (PKN4752、日本GE製) 225 g を投入し、90℃ に加熱し攪拌溶解した。次に、フェノールノボラック型シアネートエステル樹脂 (REX-371、チバガイギー製) 450 g と p-(α -クミル) フェノール (東京化成工業製) 13 g を投入し、溶解確認後

に液温を 110℃ に保った後で反応促進剤としてナフテン酸マンガン（和光純薬工業製）0.15 g を配合し、約 3 時間加熱反応させてポリフェニレンエーテル樹脂と相容化したフェノール変性シアネートエステルオリゴマー溶液を合成した。次いで反応液を冷却し、内温が 80℃ になったらメチルエチルケトン 560 g と 3, 3', 5, 5' -テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテル（YX-4000、ジャパンエポキシレジン製）148 g、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（ESCN-190-3、住友化学製）90 g 及びヘキサブロモシクロドデカン（CD-75P、グレートレイクス製）157 g を攪拌しながら配合して溶解を確認した後、室温まで冷却した後に p-tert-オクチルフェノール（和光純薬工業製）45 g と硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛（和光純薬工業製）0.1 g を配合して不揮発分濃度約 55 重量%の樹脂ワニスを調製した。

【0110】

実施例 11

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 3 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに、トルエン 290 g とポリフェニレンエーテル樹脂（PKN4752、日本GE製）225 g を投入し、90℃ に加熱し攪拌溶解した。次に、フェノールノボラック型シアネートエステル樹脂（REX-371、チバガイギー製）450 g と p-(α -クミル)フェノール（東京化成工業製）13 g を投入し、溶解確認後に液温を 110℃ に保った後で反応促進剤としてナフテン酸マンガン（和光純薬工業製）0.15 g を配合し、約 4 時間加熱反応させてポリフェニレンエーテル樹脂と相容化したフェノール変性シアネートエステルオリゴマー溶液を合成した。次いで反応液を冷却し、内温が 80℃ になったらメチルエチルケトン 623 g と 3, 3', 5, 5' -テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテル（YX-4000、ジャパンエポキシレジン製）160 g と臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（ESB400T、住友化学工業製）230 g を攪拌しながら配合して溶解を確認した後、室温まで冷却した後に p-tert-オクチルフェノール（和光純薬工業製）45 g と硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛（和光純薬工業製）0.1 g を配合して不揮発分濃度約 55 重量%の樹脂ワニスを調製した。

【0111】

比較例 7

実施例 6 において、3, 3', 5, 5' -テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテル (YX-4000) を除き、臭素化ポリスチレン (PDBS-80、グレートレイクス製) を表 3 に示すような配合量に変更し、かつ不揮発分濃度約 55% となるような配合量のメチルエチルケトンを配合したこと以外は実施例 6 と同様にして不揮発分濃度約 55% の樹脂ワニス を調製した。

【0112】

比較例 8

実施例 6 において、3, 3', 5, 5' -テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテルの代わりに、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (DER-331L、ダウケミカル製) を表 3 に示す配合量で配合し、臭素化ポリスチレン (PDBS-80、グレートレイクス製) を表 3 に示すような配合量に変更し、かつ不揮発分濃度約 55% となるような配合量のメチルエチルケトン を配合したこと以外は実施例 6 と同様にして不揮発分濃度約 55% の樹脂ワニス を調製した。

【0113】

比較例 9

実施例 6 において、p-tert-ブチルフェノールの代わりに p-tert-アミルフェノール (東京化成工業製) を、3, 3', 5, 5' -テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテルの代わりにフェノールノボラック型エポキシ樹脂 (N-770、大日本インキ化学工業製) をそれぞれ表 3 に示す配合量で配合し、臭素化ポリスチレン (PDBS-80、グレートレイクス製) を表 3 に示すような配合量に変更し、かつ不揮発分濃度約 55% となるような配合量のメチルエチルケトン を配合したこと以外は実施例 6 と同様にして不揮発分濃度約 55% の樹脂ワニス を調製した。

【0114】

比較例 10

実施例 7 において、p-tert-オクチルフェノールの代わりに臭素化ビスフェノール A (TBA、帝人化成製)、ビフェノールジグリシジルエーテルと 3, 3', 5, 5' -テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテルとの混合ビフェ

ニル型エポキシ樹脂 (YL-6121H) の代わりにビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂 (N-865、大日本インキ化学工業製) を、ナフテン酸コバルト (和光純薬工業製) の代わりにナフテン酸亜鉛 (和光純薬工業製) をそれぞれ表 3 に示す配合量で配合し、臭素化ポリフェニレンエーテル (PO-64P) を除いて、かつ不揮発分濃度約 55% となるような配合量のメチルエチルケトンを配合したこと以外は実施例 7 と同様にして不揮発分濃度約 55% の樹脂ワニスを調製した。

【0115】

比較例 11

実施例 6 において、p-tert-ブチルフェノールの代わりに臭素化ビスフェノール A (TBA、帝人化成製) を、3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテルの代わりにフェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂 (EPN-502H、日本化薬製) をそれぞれ表 3 に示す配合量で配合し、臭素化ポリスチレン (PDBS-80、グレートレイクス製) を除いて、かつ不揮発分濃度約 55% となるような配合量のメチルエチルケトンに配合したこと以外は実施例 6 と同様にして不揮発分濃度約 55% の樹脂ワニスを調製した。

【0116】

比較例 12

比較例 10 において、臭素化ビスフェノール A (TBA) の代わりに p-(α -ナクミル) フェノール (東京化成工業製) を、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂 (N-685) の代わりにジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂 (HP-7200、大日本インキ化学工業製) と高分子量型臭素化エポキシ樹脂 (5203、ジャパンエポキシレジン製) をそれぞれ表 3 に示す配合量で配合し、かつ不揮発分濃度約 55% となるような配合量のメチルエチルケトンに配合したこと以外は比較例 10 と同様にして不揮発分濃度約 55% の樹脂ワニスを調製した。

【0117】

【表 3】

表3

項 目		実施例 (重量部)						比較例 (重量部)					
		6	7	8	9	10	11	7	8	9	10	11	12
シアネートエステル化合物	Arocy B-10	500	-	500	-	-	-	500	500	500	-	500	-
	Arocy M-10	-	500	-	-	-	-	-	-	-	500	-	500
	RTX-366	-	-	-	450	-	-	-	-	-	-	-	-
	REX-371	-	-	-	-	450	450	-	-	-	-	-	-
フェノール化合物	p-terl-ブチルフェノール	32	-	-	-	-	-	32	32	-	-	-	-
	p-terl-オクチルフェノール	-	47	-	23	45	45	-	-	-	-	-	-
	p-(α-ナフチル)フェノール	-	-	15 46	-	13	13	-	-	-	-	-	48
	p-terl-7ミルフェノール	-	-	-	4	-	-	-	-	12	-	-	-
ポリフェニレンエーテル樹脂		175	100	150	180	225	225	175	175	175	100	175	100
エポキシ樹脂	YX-4000	308	-	273	-	148	160	-	-	-	-	-	-
	YL-6121H	-	280	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	NC-3000S-H	-	-	-	330	-	-	-	-	-	-	-	-
	ESCN-190-3	-	-	-	-	90	-	-	-	-	-	-	-
	DER-331L	-	-	-	-	-	-	-	300	-	-	-	-
	N-770	-	-	-	-	-	-	-	-	306	-	-	-
	N-865	-	-	-	-	-	-	-	-	-	338	-	-
	EPPN-502H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	313	-
	HP-7200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	460
	ESB-400T	-	-	-	-	-	230	-	-	-	-	-	-
難燃剤	PDBS-80	207	-	-	-	-	-	147	206	203	-	-	-
	PO-64P	-	178	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SR-245	-	-	172	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FF-680	-	-	-	165	-	-	-	-	-	-	-	-
	CD-75P	-	-	-	-	155	-	-	-	-	-	-	-
	TBA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	205	215	-
	EP5203	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	230
反応触媒 (硬化促進剤)	ナフテン酸マンガ	-	-	0.16	-	0.15	0.15	-	-	-	-	-	-
	ナフテン酸コバルト	-	0.25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ナフテン酸鉄	-	-	-	0.14	-	-	-	-	-	-	-	-
	ナフテン酸亜鉛	0.13 0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.13 0.1	0.13 0.1	0.13 0.1	0.13 0.1	0.13 0.1	0.13 0.1
ワニスの不揮発分濃度(重量%)		55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55

【0 1 1 8】

実施例 6 ～ 1 1 及び比較例 7 ～ 1 2 で得られた樹脂ワニスを厚さ 0. 1 5 mm のガラス布 (E ガラス) に含浸した後、1 6 0 ℃ で 4 ～ 7 分間加熱乾燥して樹脂固形分 5 2 重量 % のプリプレグを得た。次いで、このプリプレグ 4 枚を重ね、その最外層に厚み 1 8 μ m の銅箔を配置し、2 3 0 ℃、7 0 分、2. 5 M P a のプレス条件で加熱加圧成形し両面銅張積層板を作製した。得られた銅張積層板について、銅箔引きはがし強さ、誘電特性、はんだ耐熱性、吸水率、耐燃性、曲げ特性、熱膨張係数 (α) 及び T g (ガラス転移温度) を評価した。その評価結果を表 4 に示す。

【0 1 1 9】

銅張積層板の特性評価方法は、上記の通りである。なお、銅張積層板の耐燃性

は、UL-94 垂直試験法に準拠して測定した。

【0120】

【表 4】

表4		実施例						比較例					
項 目		6	7	8	9	10	11	7	8	9	10	11	12
銅箔引きはがし強さ (kN/m)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.4	1.2	1.2	1.1
ε r	1GHz (25℃)	3.51	3.46	3.50	3.42	3.57	3.58	3.51	3.61	3.64	3.67	3.75	3.83
	1GHz (90℃)	3.53	3.47	3.51	3.44	3.58	3.59	3.52	3.66	3.70	3.73	3.82	3.92
tan δ	1GHz (25℃)	0.0052	0.0046	0.0052	0.0040	0.0054	0.0055	0.0050	0.0062	0.0067	0.0075	0.0073	0.0075
	1GHz (90℃)	0.0057	0.0051	0.0057	0.0045	0.0058	0.0059	0.0053	0.0083	0.0085	0.0092	0.0089	0.0093
はんだ耐熱性 (260℃) (異常無し個数 /試験数)	PCT 1h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
	PCT 2h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	2/3	1/3	3/3
	PCT 3h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	2/3	2/3	3/3	0/3	0/3	0/3
	PCT 4h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	1/3	1/3	3/3	0/3	0/3	0/3
	PCT 5h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	0/3	1/3	3/3	0/3	0/3	0/3
	(288℃)												
	PCT 1h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	0/3	0/3	2/3
	PCT 2h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	2/3	3/3	3/3	0/3	0/3	0/3
	PCT 3h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	0/3	1/3	1/3	0/3	0/3	0/3
	PCT 4h	1/3	1/3	2/3	3/3	2/3	2/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3
吸水率(重量%)	PCT 5h	1/3	0/3	1/3	2/3	1/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3
	TMA												
	Tg (℃)	184	183	185	177	190	190	185	175	188	185	183	167
	α (ppm/℃, <Tg)	52	52	50	52	51	54	51	54	55	50	61	54
曲げ弾性率 (GPa)	α (ppm/℃, >Tg)	292	295	335	279	313	290	280	356	304	320	289	334
	室温: 25℃	18	18	18	17	19	19	18	18	18	17	17	17
	200℃	10	9	10	9	12	13	10	7	11	11	10	8
破断強度 (MPa)	室温: 25℃	584	579	598	580	602	593	486	532	521	487	459	487
	(降伏点強度)	(241)	(215)	(254)	(204)	(283)	(234)	(203)	(125)	(220)	(230)	(276)	(178)
破断伸び (%)	室温: 25℃	3.7	3.7	3.7	3.8	3.7	3.6	3.0	3.5	3.2	3.0	3.0	3.5
	(降伏点伸び)	(3.8)	(3.6)	(3.7)	(3.7)	(3.6)	(3.5)	(3.2)	(3.5)	(2.9)	(2.1)	(2.0)	(3.3)
耐燃性 (UL-94)		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

【0121】

表 4 から明らかなように、実施例 6 ～ 11 のワニスを用いて作製した積層板は、比較例 8 ～ 12 の積層板よりも室温（25℃）における 1GHz での誘電特性（特に誘電正接）に優れ、更に比較例 8 ～ 12 と比べて 90℃ における誘電特性（特に誘電正接）も良好であり、温度変化に対する依存性が小さい。また、実施例の積層板は、比較例 8 ～ 12 の積層板と比較して吸水率が低く、かつ比較例 7 ～ 12 の積層板よりも吸湿時のはんだ耐熱性（特に 288℃）が良好である。更に加えて、実施例 6 ～ 11 の積層板は、比較例 7 ～ 12 の積層板よりも室温（25℃）での破断強度と破断伸び及び高温（200℃）での降伏点伸びが高い。また、これら実施例 6 ～ 11 の積層板における優れた特性は、良好な耐燃性（V-0）を確保した上で達成されている。

【0122】

〔実施例 12 ～ 16、比較例 13 ～ 18〕

表 5 に示す配合量に従って金属張積層板用樹脂ワニスを製造した。

【0123】

実施例 12

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた3リットルの4つ口セパラブルフラスコに、トルエン300gとポリフェニレンエーテル樹脂（PKN4752、日本GE製）175gを投入し、90℃に加熱し攪拌溶解した。次に、2,2-ビス（4-シアナトフェニル）プロパン（Arocy B-10、チバガイギー製）500gとp-tert-ブチルフェノール（関東化学製）32gを投入し、溶解確認後に液温を110℃に保った後で反応促進剤としてナフテン酸亜鉛（和光純薬工業製）0.13gを配合し、約3時間加熱反応させてポリフェニレンエーテル樹脂と相容化したフェノール変性シアネートエステル樹脂含有溶液を合成した。次いで反応液を冷却し、内温が80℃になったらメチルエチルケトン530gと3,3',5,5'-テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテル（テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂、YX-4000、ジャパンエポキシレジン製）308gを攪拌しながら配合して溶解を確認した後、室温まで冷却した後に酸化防止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール（TBMP）3.0g、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛0.1gを配合して不揮発分濃度約55重量%の樹脂ワニス調製した。

【0124】

実施例 13

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた3リットルの4つ口セパラブルフラスコに、トルエン275gとポリフェニレンエーテル樹脂（PKN4752、日本GE製）100gを投入し、90℃に加熱し攪拌溶解した。次に、ビス（3,5-ジメチル-4-シアナトフェニル）メタン（Arocy M-10、チバガイギー製）500gとp-tert-オクチルフェノール（和光純薬工業製）47gを投入し、溶解確認後に液温を110℃に保った後で反応促進剤としてナフテン酸コバルト（和光純薬工業製）0.25gを配合し、約3時間加熱反応させてポリフェニレンエーテル樹脂と相容化したフェノール変性シアネートエステル樹脂含有溶液を合成した。次いで反応液を冷却し、内温が80℃になったらメチルエチルケトン482g及びビフェノールジグリシジルエーテルと3,3',5,5'-テ

トラメチルビフェノールジグリシジルエーテルとの混合ビフェニル型エポキシ樹脂 (YL-6121H、ジャパンエポキシレジン製) 280 g を攪拌しながら配合して溶解を確認した後、室温まで冷却した後に酸化防止剤として 2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール) (MBMTBP) 2.8 g、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 (和光純薬工業製) 0.1 g を配合して不揮発分濃度約 55 重量% の樹脂ワニス を調製した。

【0125】

実施例 14

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 3 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに、トルエン 285 g とポリフェニレンエーテル樹脂 (PKN4752、日本GE製) 150 g を投入し、90℃ に加熱し攪拌溶解した。次に、2, 2'-ビス (4-シアナトフェニル) プロパン (Arocy B-10、チバガイギー製) 500 g と p- (α -クミル) フェノール (東京化成工業製) 15 g を投入し、溶解確認後に液温を 110℃ に保った後で反応促進剤としてナフテン酸マンガ (和光純薬工業製) 0.16 g を配合し、約 3 時間加熱反応させてポリフェニレンエーテル樹脂と相容化したフェノール変性シアネートエステル樹脂含有溶液を合成した。次いで反応液を冷却し、内温が 80℃ になったらメチルエチルケトン 522 g と 3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテル (YX-4000、ジャパンエポキシレジン製) 273 g を攪拌しながら配合して溶解を確認した後、室温まで冷却した後に p- (α -クミル) フェノール 46 g、酸化防止剤として 4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール) (BBMTBP) 3.0 g、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 (和光純薬工業製) 0.1 g を配合して不揮発分濃度約 55 重量% の樹脂ワニス を調製した。

【0126】

実施例 15

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 3 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに、トルエン 270 g とポリフェニレンエーテル樹脂 (PKN4752、日本GE製) 180 g を投入し、90℃ に加熱し攪拌溶解した。次に、 α , α' -ビス (

4-シアナトフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン (RTX-366、チバガイギー製) 450 g と p-tert-アミルフェノール (東京化成工業製) 4 g を投入し、溶解確認後に液温を 110℃ に保った後で反応促進剤としてナフテン酸鉄 (関東化学製) 0.14 g を配合し、約 3 時間加熱反応させてポリフェニレンエーテル樹脂と相容化したフェノール変性シアネートエステル樹脂含有溶液を合成した。次いで反応液を冷却し、内温が 80℃ になったらメチルエチルケトン 540 g とビフェニルアラルキレンノボラック型エポキシ樹脂 (NC-3000S-H、日本化薬製) 330 g を攪拌しながら配合して溶解を確認した後、室温まで冷却した後に p-tert-オクチルフェノール (和光純薬工業製) 23 g、酸化防止剤として 4,4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール) (BBMTBP) 3.0 g、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛 (和光純薬工業製) 0.1 g を配合して不揮発分濃度約 55 重量% の樹脂ワニス を調製した。

【0127】

実施例 16

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 3 リットルの 4 つ口セパラブルフラスコに、トルエン 290 g とポリフェニレンエーテル樹脂 (PKN4752、日本GE製) 225 g を投入し、90℃ に加熱し攪拌溶解した。次に、フェノールノボラック型シアネートエステル樹脂 (REX-371、チバガイギー製) 450 g と p-(α -クミル) フェノール (東京化成工業製) 13 g を投入し、溶解確認後に液温を 110℃ に保った後で反応促進剤としてナフテン酸マンガン (和光純薬工業製) 0.15 g を配合し、約 2 時間加熱反応させてポリフェニレンエーテル樹脂と相容化したフェノール変性シアネートエステル樹脂含有溶液を合成した。次いで反応液を冷却し、内温が 80℃ になったらメチルエチルケトン 500 g と 3,3',5,5'-テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテル (YX-4000、ジャパンエポキシレジン製) 148 g とクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (ESCN-190-3、住友化学製) 90 g を攪拌しながら配合して溶解を確認した後、室温まで冷却した後に p-tert-オクチルフェノール (和光純薬工業製) 45 g、酸化防止剤としてジラウリルチオジプロピオネート 2.7

g、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛（和光純薬工業製）0.1 gを配合して不揮発分濃度約55重量%の樹脂ワニスを調製した。

【0128】

比較例 13

実施例12において、3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテル（YX-4000）及び2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール（TBMP）を除き、かつ不揮発分濃度約55%となるような配合量のメチルエチルケトンを配合したこと以外は実施例12と同様にして不揮発分濃度約55%の樹脂ワニスを調製した。

【0129】

比較例 14

実施例12において、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール（TBMP）を除き、また、3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテルの代わりにビスフェノールA型エポキシ樹脂（DER-331L、ダウケミカル製）を表1に示す配合量で配合し、かつ不揮発分濃度約55%となるような配合量のメチルエチルケトンを配合したこと以外は実施例12と同様にして不揮発分濃度約55%の樹脂ワニスを調製した。

【0130】

比較例 15

実施例12において、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール（TBMP）を除き、また、p-tert-ブチルフェノールの代わりにp-tert-アミルフェノール（東京化成工業製）を、3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテルの代わりにフェノールノボラック型エポキシ樹脂（N-770、大日本インキ化学工業製）をそれぞれ表5に示す配合量で配合し、かつ不揮発分濃度約55%となるような配合量のメチルエチルケトンを配合したこと以外は実施例12と同様にして不揮発分濃度約55%の樹脂ワニスを調製した。

【0131】

比較例 16

実施例 1 3 において、2, 2' -メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール) (MBMTBP) を除き、ビフェノールジグリシジルエーテルと 3, 3', 5, 5' -テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテルとの混合ビフェニル型エポキシ樹脂 (YL-6121H) の代わりにビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂 (N-865、大日本インキ化学工業製) を、ナフテン酸コバルト (和光純薬工業製) の代わりにナフテン酸亜鉛 (和光純薬工業製) をそれぞれ表 5 に示す配合量で配合し、不揮発分濃度約 55% となるような配合量のメチルエチルケトンを含合した事以外は実施例 1 3 と同様にして不揮発分濃度約 55% の樹脂ワニスを含合した。

【0132】

比較例 1 7

実施例 1 2 において、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (TBMP) を除き、p-tert-ブチルフェノールの代わりに p-tert-オクチルフェノール (和光純薬工業製) を、3, 3', 5, 5' -テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテルの代わりにフェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂 (EPN-502H、日本化薬製) をそれぞれ表 5 に示す配合量で配合し、かつ不揮発分濃度約 55% となるような配合量のメチルエチルケトンを含合した事以外は実施例 1 2 と同様にして不揮発分濃度約 55% の樹脂ワニスを調製した。

【0133】

比較例 1 8

比較例 1 6 において、p-tert-オクチルフェノールの代わりに p-(α -クミル) フェノール (東京化成工業製) を、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂 (N-685) の代わりにジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂 (HP-7200、大日本インキ化学工業製) をそれぞれ表 5 に示す配合量で配合し、不揮発分濃度約 55% となるような配合量のメチルエチルケトンを含合した事以外は比較例 1 6 と同様にして不揮発分濃度約 55% の樹脂ワニスを調製した。

【0134】

【表 5】

項 目		実施例 (重量部)					比較例 (重量部)					
		12	13	14	15	16	13	14	15	16	17	18
シアネートエステル化合物	Arocy B-10	500	-	500	-	-	500	500	500	-	500	-
	Arocy M-10	-	500	-	-	-	-	-	-	500	-	500
	RTX-366	-	-	-	450	-	-	-	-	-	-	-
	REX-371	-	-	-	-	450	-	-	-	-	-	-
フェノール化合物	p-tert-ブチルフェノール	32	-	-	-	-	32	32	-	-	-	-
	p-tert-オクチルフェノール	-	47	-	23	45	-	-	-	47	44	-
	p-(α -ナミル)フェノール	-	-	15 46	-	13	-	-	-	-	-	48
	p-tert-アミルフェノール	-	-	-	4	-	-	-	12	-	-	-
ポリフェニレンエーテル樹脂		175	100	150	180	225	175	175	175	100	175	100
エポキシ樹脂	YX-4000	308	-	273	-	148	-	-	-	-	-	-
	YL-6121H	-	280	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	NC-3000S-H	-	-	-	330	-	-	-	-	-	-	-
	ESCN-190-3	-	-	-	-	90	-	-	-	-	-	-
	DER-331L	-	-	-	-	-	-	300	-	-	-	-
	N-770	-	-	-	-	-	-	-	306	-	-	-
	N-865	-	-	-	-	-	-	-	-	338	-	-
	EPPN-502H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	313	-
	HP-7200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	460
酸化防止剤	TBMP	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	MBMTBP	-	2.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	BBMTBP	-	-	3.0	3.0	-	-	-	-	-	-	-
	ジラリルオジブチレート	-	-	-	-	2.7	-	-	-	-	-	-
反応触媒 (硬化促進剤)	ナフテン酸マンガソ	-	-	0.16	-	0.15	-	-	-	-	-	-
	ナフテン酸カルト	-	0.25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ナフテン酸鉄	-	-	-	0.14	-	-	-	-	-	-	-
	ナフテン酸亜鉛	0.13 0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.13 0.1	0.13 0.1	0.13 0.1	0.13 0.1	0.13 0.1	0.13 0.1
ワニスの不揮発分濃度 (重量%)		55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55

【 0 1 3 5 】

実施例 1 2 ～ 1 6 及び比較例 1 3 ～ 1 8 で得られた樹脂ワニスを厚さ 0 . 1 5 mm のガラス布 (E ガラス) に含浸した後、 1 6 0 ℃ で 4 ～ 7 分間加熱乾燥して樹脂固形分 5 2 重量 % のプリプレグを得た。次いで、このプリプレグ 4 枚を重ね、その最外層に厚み 1 8 μ m の銅箔を配置し、 2 3 0 ℃ 、 7 0 分、 2 . 5 M P a のプレス条件で加熱加圧成形し両面銅張積層板を作製した。得られた銅張積層板について、銅箔引きはがし強さ、誘電特性、はんだ耐熱性、吸水率、耐電食性、曲げ特性、熱膨張係数 (α) 及び T g (ガラス転移温度) を評価した。その評価結果を表 6 に示す。

【 0 1 3 6 】

銅張積層板の特性評価方法は上記の通りである。
銅張積層板の耐電食性は、銅張積層板に直径 0 . 4 mm のドリルを用いて穴壁間

隔が 3 5 0 μ m のスルーホールをあけ（ドリル条件；回転数 8 0 , 0 0 0 rpm、送り速度 2 , 4 0 0 mm/min）、その後常法に従いスルーホールめっきを施したテストパターン配線板を作製した。その各試験片について、8 5 $^{\circ}$ C / 8 5 % R H 雰囲気中 1 0 0 V 印加での導通破壊が発生するまでの時間を測定した。

【 0 1 3 7 】

【表 6】

項 目		実施例					比較例					
		12	13	14	15	16	13	14	15	16	17	18
銅箔引きはがし強さ (kN/m)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4
ϵ_r	1GHz (25 $^{\circ}$ C)	3.50	3.45	3.50	3.41	3.57	3.50	3.60	3.63	3.52	3.60	3.50
	1GHz (90 $^{\circ}$ C)	3.52	3.46	3.52	3.42	3.58	3.51	3.65	3.69	3.59	3.66	3.58
$\tan \delta$	1GHz (25 $^{\circ}$ C)	0.0053	0.004	0.0052	0.0040	0.0054	0.0050	0.0062	0.0067	0.0065	0.0066	0.0054
	1GHz (90 $^{\circ}$ C)	0.0057	0.0051	0.0057	0.0045	0.0058	0.0053	0.0083	0.0085	0.0082	0.0080	0.0066
はんだ耐熱性 (260 $^{\circ}$ C) (異常無し個数 / 試験数)	PCT 1h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
	PCT 2h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
	PCT 3h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	2/3	2/3	3/3	3/3	3/3	3/3
	PCT 4h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	1/3	1/3	3/3	3/3	3/3	1/3
	PCT 5h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	0/3	1/3	3/3	3/3	2/3	1/3
	(288 $^{\circ}$ C)											
	PCT 1h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
	PCT 2h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	2/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
	PCT 3h	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	0/3	1/3	2/3	2/3	1/3	0/3
	PCT 4h	1/3	2/3	2/3	3/3	2/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3
吸水率 (重量%)	PCT 5h	1/3	0/3	0/3	3/3	1/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3
	TMA											
	Tg ($^{\circ}$ C)	185	186	184	177	195	185	175	188	191	191	185
	α (ppm/ $^{\circ}$ C, <Tg)	51	54	48	55	51	50	55	51	51	63	59
曲げ弾性率 (GPa)	α (ppm/ $^{\circ}$ C, >Tg)	301	303	294	289	302	285	377	322	328	278	350
	室温: 25 $^{\circ}$ C	18	18	18	17	19	18	18	18	18	18	18
破断強度 (MPa)	200 $^{\circ}$ C	10	9	10	9	13	11	7	12	13	13	9
	室温: 25 $^{\circ}$ C	586	579	600	578	626	488	558	516	502	512	535
(降伏点強度)	(200 $^{\circ}$ C)	(239)	(231)	(229)	(204)	(287)	(210)	(142)	(244)	(232)	(286)	(189)
	室温: 25 $^{\circ}$ C	3.7	3.7	3.9	3.7	3.8	3.0	3.5	3.2	3.2	3.2	3.4
破断伸び (%)	(200 $^{\circ}$ C)	(3.7)	(3.8)	(3.8)	(3.8)	(3.7)	(3.5)	(3.5)	(2.4)	(2.3)	(2.2)	(3.5)
	耐電食性 (導通破壊までの日数)	>500	>500	>500	>500	>500	240	288	168	72	36	144

【 0 1 3 8 】

表 6 から明らかなように、実施例 1 2 ~ 1 6 のワニスを用いて作製した積層板は、比較例 1 4 ~ 1 7 の積層板よりも室温 (2 5 $^{\circ}$ C) における 1 GHz での誘電特性 (特に誘電正接) に優れ、更に比較例 1 4 ~ 1 8 と比べて 9 0 $^{\circ}$ C における誘電特性 (特に誘電正接) も良好であり、温度変化に対する依存性が小さい。また、実施例の積層板は、比較例 1 4 ~ 1 8 の積層板と比較して吸水率が低く、かつ比較例 1 3 ~ 1 8 の積層板よりも吸湿時のはんだ耐熱性 (特に 2 8 8 $^{\circ}$ C) が良好である。更に加えて、実施例 1 2 ~ 1 6 の積層板は、比較例 1 3 ~ 1 8 の積層板よりも室温 (2 5 $^{\circ}$ C) での破断強度と破断伸び及び高温 (2 0 0 $^{\circ}$ C) での降伏点伸びが高い。また、実施例 1 2 ~ 1 6 の積層板は、比較例の積層板に比べて耐電食性が良好である。

【 0 1 3 9 】

【発明の効果】

以上のように、本発明の印刷配線板用樹脂組成物を用いた硬化物は、高周波数帯域での誘電特性に優れ、しかも誘電特性の温度変化によるドリフト性も小さいことも分かった。また、ガラス状領域での曲げ強度と伸び及び高温領域における伸びが高い。更に、本印刷配線板用樹脂組成物を用いて作製した金属張積層板は低吸湿性であり、プレッシャークッカーテストを用いた厳しい条件下での耐湿耐熱性に優れ、かつ T_g が高い。さらに、難燃剤を含有する本発明の印刷配線板用樹脂組成物は、これらの優れた特性と併せて、良好な難燃性が得られる。また、酸化防止剤を含む本発明の印刷配線板用樹脂組成物は、これらの優れた特性と併せて、良好な耐電食性が得られる。したがって、1 GHz以上の高周波信号を扱う各種電気・電子機器に用いる印刷配線板用の部材・部品用途として期待される。特に、本発明の樹脂組成物の特徴である優れた高周波特性と曲げ特性及び高い耐湿耐熱性は、厳しい条件下での耐熱性や耐クラック性が要求される高速サーバー、ルーター及び基地局装置等の高多層印刷配線板に使用される積層板及びプリプレグ用途として有効である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 動作周波数が1 GHzを超えるような電子機器に使用される印刷配線板用樹脂組成物、並びにこれを用いたワニス、プリプレグ及び金属張積層板を提供する。

【解決手段】 (A) 分子中にシアナト基を2つ以上有するシアネートエステル化合物及び／又はこれらのプレポリマ、(B) 一価フェノール化合物、(C) ポリフェニレンエーテル樹脂、並びに (D) 分子中にビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂を少なくとも1種含有するエポキシ樹脂を用いて得られることを特徴とする印刷配線板用樹脂組成物、並びにこれを用いたワニス、プリプレグ及び金属張積層板である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 8 7 0 7 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 5 5]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 7 月 2 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号

氏 名

日立化成工業株式会社